

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

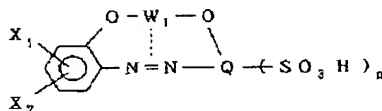
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000265099  
PUBLICATION DATE : 26-09-00

APPLICATION DATE : 31-03-99  
APPLICATION NUMBER : 11091202

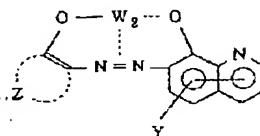


APPLICANT : MITSUBISHI CHEMICALS CORP;

INVENTOR : YAMADA MASAHIRO;

INT.CL. : C09D 11/00 B41J 2/01

TITLE : INK JET RECORDING METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enable distinct full-color images improved in the light resistance of light-colored parts and of light-color-mixed parts to be formed by using a metal-containing azo colorant in preparing at least one magenta ink of two or more magenta inks containing different colorants.

SOLUTION: A metal-containing azo colorant is used as the colorant for preparing a light-color ink. Colorants listed in Color Index or colorants represented by formulas I and II are examples of the metal-containing azo colorant. In the formulas, X1 is H, a halogen, alkyl, alkoxy, nitro, alkylsulfonylamino, arylsulfonylamino, acylamino, (substituted) triazinylamino, (substituted) sulfamoyl, carboxy or sulfo; X2 is H or sulfo; Q is (substituted) phenyl or (substituted) naphthyl; n is 0-3; W1 and W2 are each Cu, Co or Ni; Z is a (substituted) benzene ring or a naphthalene ring; and Y is sulfo or (substituted) amino.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-265099

(P2000-265099A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコード\* (参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/01

1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願平11-91202

(22) 出願日 平成11年3月31日 (1999.3.31)

(31) 優先権主張番号 特願平11-6254

(32) 優先日 平成11年1月13日 (1999.1.13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐野 秀雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 山田 昌宏

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

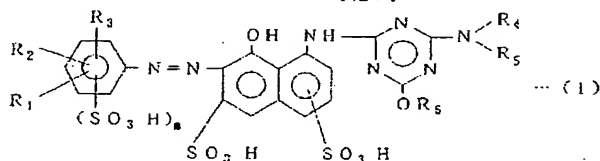
(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録方法によりフルカラー画像を形成する際、マゼンタ色の淡色部及び混色部の耐光性が改良された画像を形成する方法を提供する。

【解決手段】 異なる色素を含有する2種以上のマゼンタインクを用いるインクジェット記録方法において、少なくとも1種の該マゼンタインクが含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 異なる色素を含有する2種以上のマゼンタインクを用いるインクジェット記録方法において、少なくとも1種の該マゼンタインクが含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～15のアリールスルホニル基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わす。mは0、1または2の数を表わす。R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アリサイクリック基、またはヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよい。)

【請求項3】 色素濃度が0.5～5重量%の濃色インクと、色素濃度が0.1～2重量%の淡色インクを使用することを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 前記一般式(1)において、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>またはR<sub>6</sub>の少なくとも1つが、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基またはアリサイクリック基で、且つ、1～4個のカルボキシル基で置換されていることを特徴とする請求項2又は3に記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記一般式(1)において、R<sub>4</sub>またはR<sub>5</sub>の何れか一方が水素原子であり、他方がアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基またはシクロヘキシル基で、且つ、1～4個のカルボキシル基で置換されていることを特徴とする請求項2乃至4のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】 前記一般式(1)において、mが0で、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも1つが水素原子であり、且つ、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも1つが、トリフルオロメチル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、スルホン酸の低級アルキルエステルの基、カルボキシル基またはカルボン酸の低級アルキルエステルの基であることを

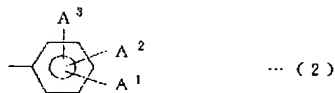
【請求項2】 遊離酸の型が下記一般式(1)で示される色素の少なくとも1種を含む色素濃度の高い濃色インクと、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含む色素濃度の低い淡色インクを使用することを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方法。

## 【化1】

特徴とする請求項2乃至5のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】 前記一般式(1)において、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>が、各々独立に、水素原子又は下記一般式(2)で表される基であることを特徴とする請求項2、3及び6のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

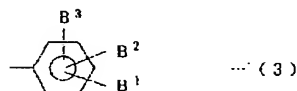
## 【化2】



(式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>及びA<sup>3</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン酸エステルの基またはカルボン酸エステルの基を表わす。)

【請求項8】 前記一般式(1)において、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>の何れか一方が水素原子であり、他方が下記一般式(3)で表される基であることを特徴とする請求項2、3、6及び7のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

## 【化3】

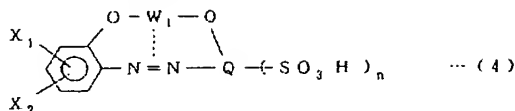


(式中、B<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>及びB<sup>3</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数4～15の直鎖状のアルキル基、炭素数4～9のアルキル基でモノ置換もしくはジ置換されたアミノ基、カルバモイル基、スルファモイルまたは炭素数4～9のアルコキシカルボニル基を表わす。但しB<sup>1</sup>、B<sup>2</sup>及びB<sup>3</sup>は同時に水素原子であることはない。)

【請求項9】 含金属アゾ系色素の金属が、Cu、Co、Ni、Fe及びZnから選ばれるものである請求項1乃至8のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

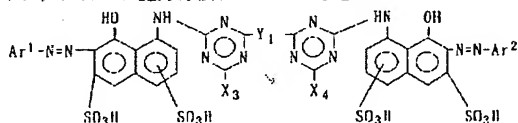
【請求項10】 含金属アゾ系の色素が、遊離酸の型で

下記一般式(4)で示される色素から選ばれることを特徴とする請求項9に記載のインクジェット記録方法。

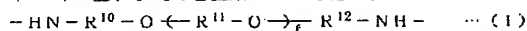


(式中、 $\text{X}_1$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ニトロ基、炭素数1~4のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6~10のアリールスルホニルアミノ基、炭素数2~7のアシルアミノ基、置換もしくは非置換のトリアジニルアミノ基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、カルボキシ基またはスルホ基を表わし、 $\text{X}_2$  は水素原子またはスルホ基を表わす。Qは置換基として炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~7のアシルアミノ基、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のトリアジニルアミノ基、置換もしくは非置換のカルボモイル基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基を表わす。nは0、1、2または3を表わし、 $\text{W}_1$  はCn、Co又はNiを表わす。但し、Qにおいてアゾ基と-O-基とは隣接する位置に結合するものである。)

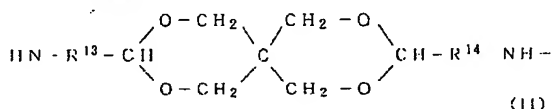
【請求項11】 含金属アゾ系の色素が、遊離酸の型で下記一般式(5)で示される色素から選ばれることを特徴とする請求項9に記載のインクジェット記録方法。



(式中、 $\text{Ar}^1$  及び $\text{Ar}^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換のフェニル基又はナフチル基を表わし、 $\text{N}^3$ 、 $\text{N}^4$  は、-OR<sup>7</sup>、-NR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>又は塩素原子を表わし、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、または含窒素



(式中、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{11}$ はそれぞれ独立に炭素数1~8の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基を表わし、 $\text{R}^{12}$ は炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレ

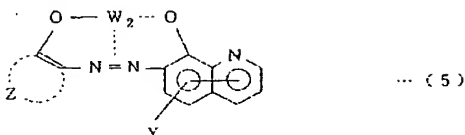


(式中、 $\text{R}^{13}$ 及び $\text{R}^{14}$ はそれぞれ独立に炭素数1~8の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基を表わす)

【化9】

【化1】

【化5】



(式中、Zは置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環形成原子群を表わし、 $\text{W}_2$  はCu、Co又はNiを表わし、Yはスルホ基又は置換されていてもよいアミノ基を表わす。)

【請求項12】 遊離酸の型が下記一般式(6)で示される色素の少なくとも1種を含む色素濃度の高い濃色インクと、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含む色素濃度の低い淡色インクを使用することを特徴とする請求項1、3、9、10及び11のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

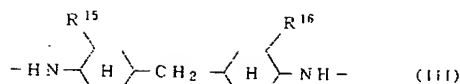
【化6】

複素環基を表わし、これらのうち水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよく、またR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は結合される窒素原子と共に5員または6員環を形成していてもよく、 $\text{Y}_1$  は下記一般式(I)~(IV)で示される基及びa群の基から選ばれた二価の結合基を示す。

【化7】

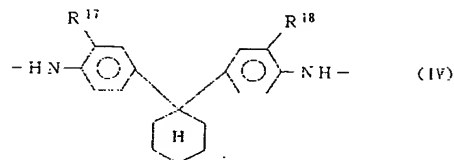
ン基を表わし、Iは0~20の数を表わす。)

【化8】



(一般式 (III) 中、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  は水素原子又はメチル基を表わす。)

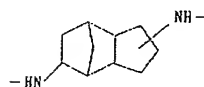
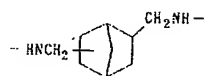
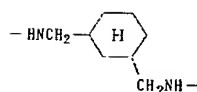
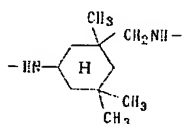
【化10】



(一般式 (IV) 中、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  は水素原子、メチル基又はメトキシ基を表わす。)

(a群)

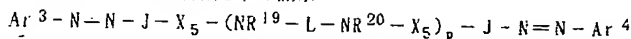
【化11】



【請求項13】 遊離酸の型が下記一般式 (7) で示される色素の少なくとも1種を含む色素濃度の高い濃色インクと、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含む色素濃度の低い淡色インクを使用することを特徴とする請求

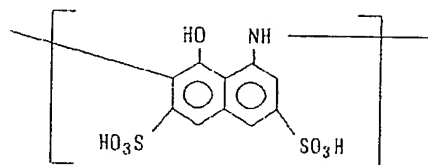
項1、3、9、10及び11のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【化12】



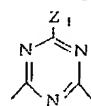
… (7)

(式中、J は以下の基を表し、

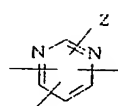


$\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  の少なくとも一つは  $\text{—COO—H}$ 、 $\text{—COOH}$  から選ばれた置換基を少なくとも一つ有する。 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$  は独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基を表し、L は2価の有機結合基を表し、p は0又は1であり、 $\text{X}_5$  はカルボニル基又は下記の式 (c) ~ (e) に示す基を表す。

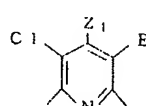
【化13】



(c)



(d)



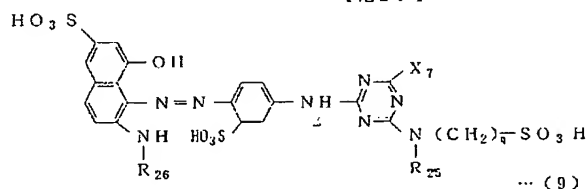
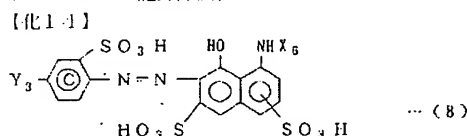
(e)

式中  $\text{Z}_1$  は  $\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $\text{SR}^{23}$ 、 $\text{OR}^{23}$  を表し、 $\text{Y}_2$  は



水素原子、塩素原子、 $\text{N}_3$ 、 $\text{SR}^{24}$ 、 $\text{OR}^{24}$ を表し、 $\text{R}^{24}$ は塩素原子あるいはシアノ基を表す。 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基を表すか又は $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する。)。

【請求項14】 遊離酸の型が下記一般式(8)で示される色素の少なくとも1種の色素を含む色素濃度の高い淡色インクと、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含む色素濃度の低い淡色インクを使用することを特徴とする請求項1、3、9、10及び11のいずれかに記載のインクジェット記録方法。



(式中、 $\text{R}_{25}$ は水素原子又は炭素数1～6の脂肪族基であり、 $\text{R}_{26}$ は水素原子、置換基としてCN基、 $\text{COOM}$ 基、 $\text{OH}$ 基、 $\text{COOCH}_3$ 基、 $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 基、 $\text{COCH}_3$ 基で置換されていてもよい、炭素数1～6のアルキル基、又はメチル基で置換されていてもよいアリール基を表し、 $\alpha$ は2～4の整数を表し、 $\text{X}_7$ は置換基を有していてもよいアミノ基、アルキルチオ基、 $\text{OH}$ 基又はアルコキシ基を表し、 $\text{M}$ は水素原子、金属原子、置換基を有していてもよいアンモニウム塩を表す。)

【請求項17】 下記b群中に示される水溶性色素から選ばれる少なくとも一種を含む色素濃度の高い淡色インクと、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含む色素濃度の低い淡色インクを使用することを特徴とする請求項1、3、9、10及び11のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

<b群>

C、1(カラーインデックス)において、  
アシッドレッド 1、8、14、18、26、32、35、37、42、49、50、51、52、57、62、73、80、82、83、87、91、92、93、94、95、98、106、111、114、118、119、119:1、122、127、128、131、143、143:1、151、154、158、

1式中、 $\text{Y}_3$ は水素原子、メチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基の何れかを表わし、尚、ベンゼン環の3位の炭素原子と共にベンゼン環を形成する事もある。一方、 $\text{X}_5$ はアセチル基、ベンゾイル基、パラトルエンスルホニル基、4-クロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル基の何れかを表わす。]

【請求項15】 酸性染料、直接染料、反応性染料、食用染料及び塩基性染料から選ばれる少なくとも1種の水溶性色素を含む色素濃度の高い淡色インクと、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含む濃度の低い淡色インクを使用することを特徴とする請求項1、3、9、10及び11のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項16】 遊離酸の型が下記一般式(9)で示される色素の少なくとも1種を含む色素濃度の高い淡色インクと、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含む色素濃度の低い淡色インクを使用することを特徴とする請求項1、3、9、10及び11のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【化15】

161、186、212、217、218、228、249、251、252、254、257、260、261、263、265、266、274、276、277、289、299、301、303、305、318、328、336、337、341、355、361、366、396、397ダイレクトレッド 2、4、6、9、23、26、31、39、54、55、57、62、63、64、65、68、72、75、76、79、80、81、83、83:1、84、89、92、95、99、111、141、173、180、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55、180  
ベシクレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、28、35、37、39、40、48  
アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126  
ダイレクトバイオレット 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

リアクティブバイオレット 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34

ベイシックバイオレット 1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録方法に関する。特に、フルカラー画像を形成する際に、淡色部及び淡色の混色部の耐光性を著しく改良することができるインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、直接染料や酸性染料等の水溶性色素を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行う方法で、高速記録、多色カラー画像記録が可能な記録方法である。記録液としては、電子写真用紙のPFC（フレイム ペーパー コピー）用紙、ファンホールド紙（コンピューター等の連続用紙）等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち、印字に滲みがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であり、従って、使用できる溶剤が著しく制限される。また、記録液用の染料に関しては、上記のような限られた溶剤に対して十分な溶解性を有すると共に、記録液として長期間保存した場合にも安定でありまた印字された画像の影度及び濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されている。

【0003】一方、インクジェット記録方法において、フルカラー画像を形成するには、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の3原色、或いはこれにブラック（BK）を加えた4色のインクを使用し、各々のインクの吐出量を制御することにより、被記録材上で、これらの色が混色されて画像を形成する。更に、フルカラー画像の形成に際しては、色の違いだけでなく、色の濃淡も表現する必要がある。濃淡部は、通常、色素濃度の異なる2種以上のインクを用いて形成される。

【0004】しかして、従来のマゼンタ色のインクに関しては、光照射による画像の褪色、即ち耐光性が乏しいことが問題となっており、とりわけ、色素濃度の低いマゼンタ色のインクを用いる淡色部の耐光性が低いことが問題であった。また、淡色の混色部は、色素同志の相互作用により一層褪色が促進される傾向があった、このような問題を解決する方法として、特開平2-127482号には、染料が異なる少なくとも2種のマゼンタインクを用いる方法を提案している。即ち、マゼンタ色の濃色部は鮮明な色調の染料を含むインクを用いて形成し、淡色部や淡色の混色部は他の染料によって褪色が促進され

ず耐光性に優れた染料を含むインクを使用することによって、全体的に耐光性及び鮮明性を向上させることを目的とするものである。そして、濃色インク用のマゼンタ染料としては、C、1、アシッドレッド35、37、42、106、186、C、1、リアクティブレッド180が、また淡色インク用のマゼンタ染料としては、C、1、アシッドレッド214、C、1、ダイレクトレッド81、C、1、リアクティブレッド120の使用が提案されている。しかしながら、係る方法によっても、未だ耐光性は十分ではなく、さらなる改良が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクジェット記録方法において、マゼンタ色インクを用いて鮮明で、且つ、淡色部及び淡色の混色部の耐光性が改良された画像を形成することのできる記録方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、マゼンタインクとして、色素が異なる少なくとも2種以上のマゼンタインクを用いる記録方法につき、検討を重ね、使用する色素の選択により、淡色部の耐光性が著しく向上し得ることを知り本発明を達成した。即ち本発明の要旨は、色素の異なる2種以上のマゼンタインクを用いるインクジェット記録方法において、少なくとも1種の該マゼンタインクが含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含むことを特徴とするインクジェット記録方法に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録方法で使用されるインクは、イエロー、マゼンタ、シアンの3原色又はそれにブラックを加えた4原色のインクであり、これらのインクのうち少なくともマゼンタインクに関しては、通常色素濃度の高い濃色インクとこれより色素濃度の低い淡色インクの2種以上を用いる。そして、濃色インクはフルカラー画像を形成する際の高濃度領域を、淡色インクは淡色領域又は混色領域を形成する。

【0008】濃色インクに用いるマゼンタ色素としては色調が鮮明であり、かつ濃色部の耐光性に優れていることを主眼として選択し、一方、淡色インクに用いるマゼンタ色素としては、淡色部における耐光性や混色した際の他の色素への影響を主眼として選択する。特に、淡色インク用のマゼンタ色素としては淡色領域であっても耐光性が優れかつ混色した際にも他の色素の光退色を促進させないことが重要である。

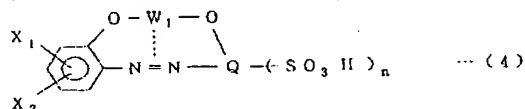
【0009】本発明では、このような淡色インクに用いる色素として含金属アゾ系色素の少なくとも1種を用いることを特徴とする。含金属アゾ系色素中の金属としては、Cu、Co、Ni、Fe及びZnから選ばれる金属が挙げられ、中でも、Cu、Co又はNiが性能上好ましい金属である。

【0010】このような含金属アゾ色素として特許第

ましいものとしては、

C. I. AR 38, 178, 179, 180, 182, 183, 184, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 194, 198, 197, 198, 200, 201, 203, 204, 206, 207, 209, 210, 211, 212, 214, 221, 223, 243, 244, 251, 258, 259, 262, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 275, 277, 278, 279, 281, 287, 291, 292, 295, 296, 298, 300, 304, 307, 308, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 320, 321, 328, 329, 330, 331, 332, 338, 339, 341, 342, 345, 346, 349, 355, 357, 358, 359, 362, 363, 373, 382, 383, 399, 402, 404, 405, 407, 414, 416, 423, 425, 430, 432, 435, 436, 437, 438, 442, 443, 445.

【0011】C. I. Aφ-60, 61, 62, 62: 1, 64, 68, 69, 71, 72, 74, 75, 76, 90, 91, 92, 93, 96, 97, 98, 99, 100, 103, 104, 105, 107, 108, 112, 113, 114, 115, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 129, 130, 133, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 148, 153, 154, 155, 162, 163, 164, 166, 167, 16



【0016】(式中、X<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、炭素1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、ニトロ基、炭素数1~4のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6~10のアリールスルホニルアミノ基、炭素数2~7のアシルアミノ基、置換もしくは非置換のトリアジニルアミノ基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、カルボキシル基またはスルホ基を表し、X<sub>2</sub>は水素原子またはスルホ基を表わす。Qは置換基として炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数2~7のアシルアミノ基、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のトリアジニルアミノ基、置換もしくは非置換のカルボモイル基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基を表わす。nは0, 1, 2または3を表し、W<sub>1</sub>はCn, Co又はNiを表わす。Qにおいてアゾ基と-O-基とは隣接する位置に結合するものである。)

【0017】

【化17】

8, 170, 172, 179,

【0012】C. I. AV 40, 44, 46, 56, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 79, 81, 82, 83, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 98, 100, 101, 104, 105, 106, 107, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 120, 121, 122, 127, 128, 129,

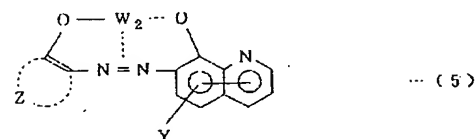
【0013】C. I. DR 99, 106,

C. I. DV-46, 49, 56, 60, 89, C. I. RR-6, 7, 14, 18, 23, 47, 48, 49, 72, 98, 171, 179, 247, C. I. Rφ-19, 21, 22, 26, 33, 39, 98 C. I. RV-1, 3, 4, 5, 11, 15, 25, 27, 35,

【0014】(尚「C. I.」は「カラーインデックス」を示し、「AR」は「アシッドレッド」を示し、「Aφ」は「アシッドオレンジ」を示し、「AV」は「アシッドバイオレット」を示し、「DR」は「ダイレクトレッド」を示し、「DV」は「ダイレクトバイオレット」を示し、「RR」は「リアクティブレッド」を示し、「Rφ」は「リアクティブオレンジ」を示し、「RV」は「リアクティブバイオレット」を示す。)等カラーインデックスに記載されている色素や下記一般式(4)及び(5)で示される色素が挙げられる。

【0015】

【化16】



【0018】(式中、Zは置換されていてもよいベンゼン環又はナフタレン環形成原子群を表し、W<sub>2</sub>はCn, Co又はNiを表し、Yはスルホ基(-SO<sub>3</sub>H)又は置換されていてもよいアミノ基を表わす。)

上記一般式(4)又は(5)で表される色素としては、これらの一般式に含まれる限り、いずれの色素でもよいものであるが、好ましい具体例としては例えば下記表1及び表2のものが挙げられる。

【0019】

【表1】

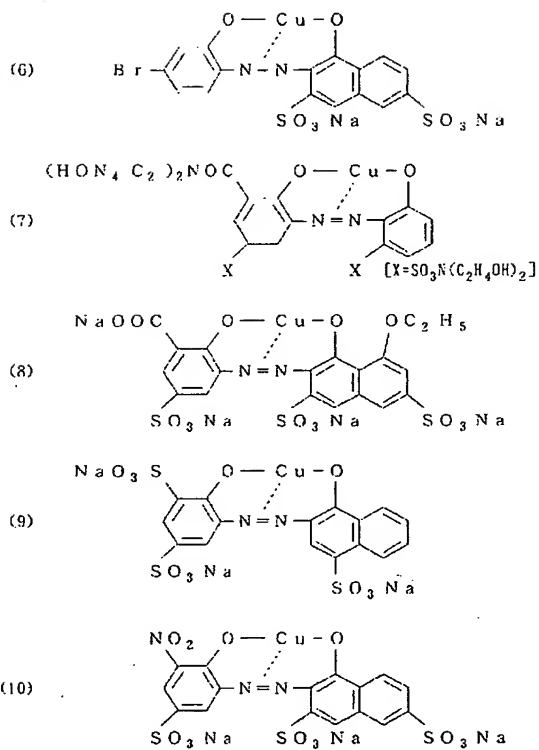
表-1

No.	構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

【0020】

【表2】

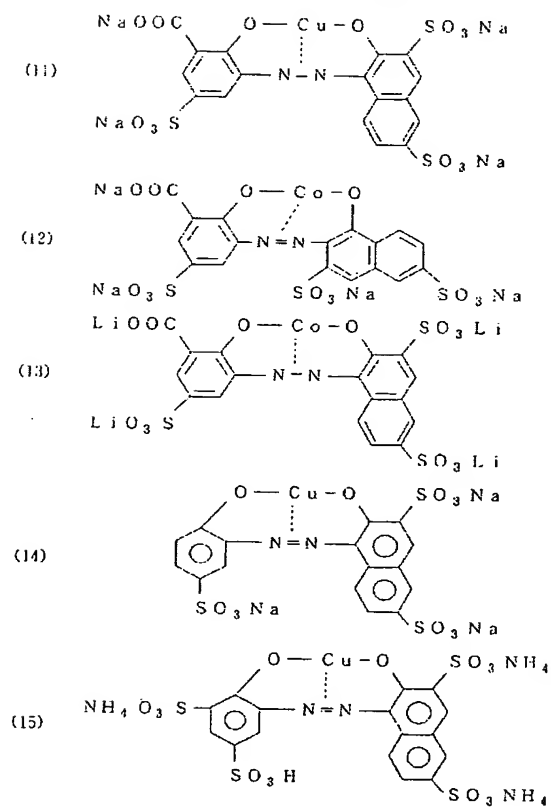
表-1 (つづき)



【0021】

【表3】

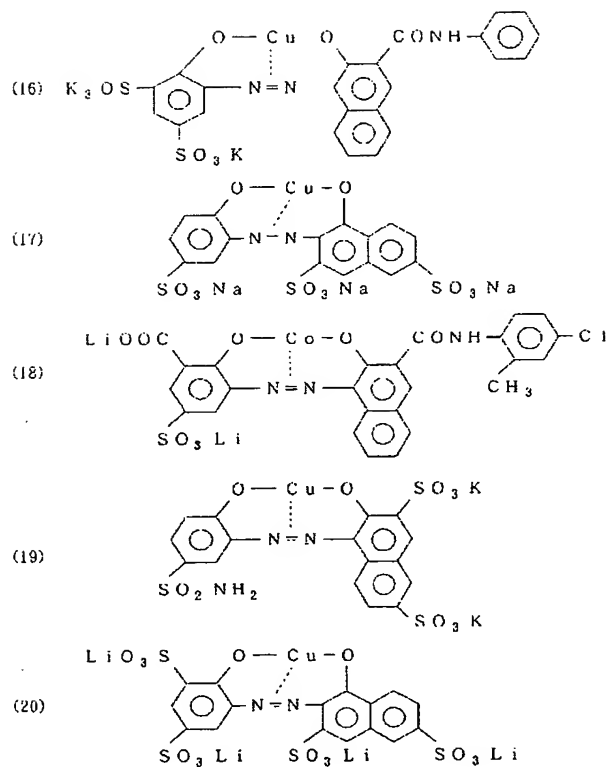
表-1 (つづき)



【0022】

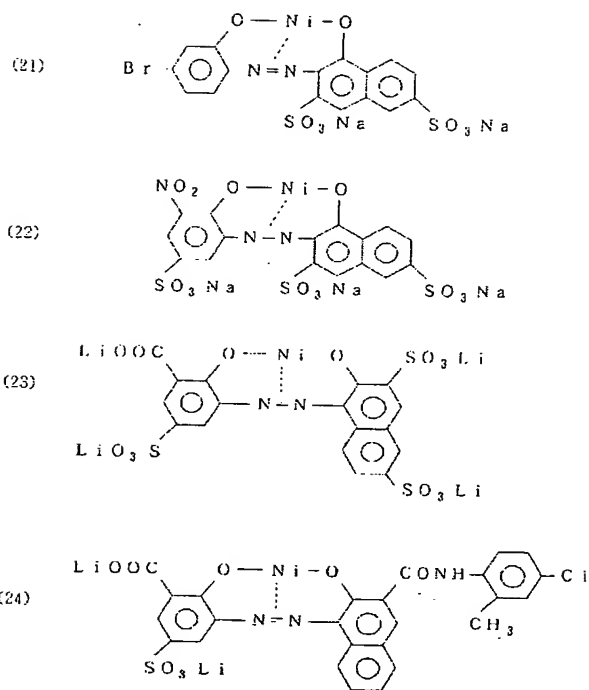
【表4】

表-1 (つづき)



【表5】

表 1 (つづき)



【0024】

【表6】



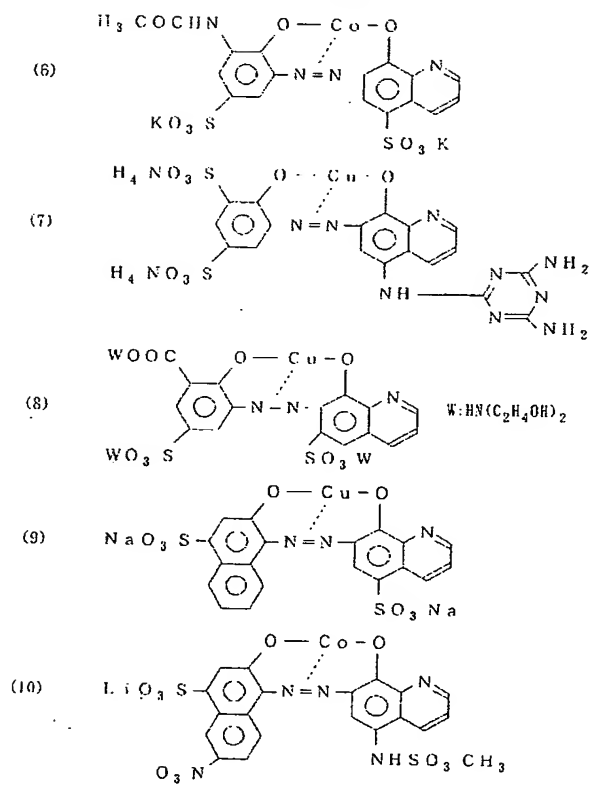
表-2

No.	構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

【0025】

【表7】

表-2 (つづき)



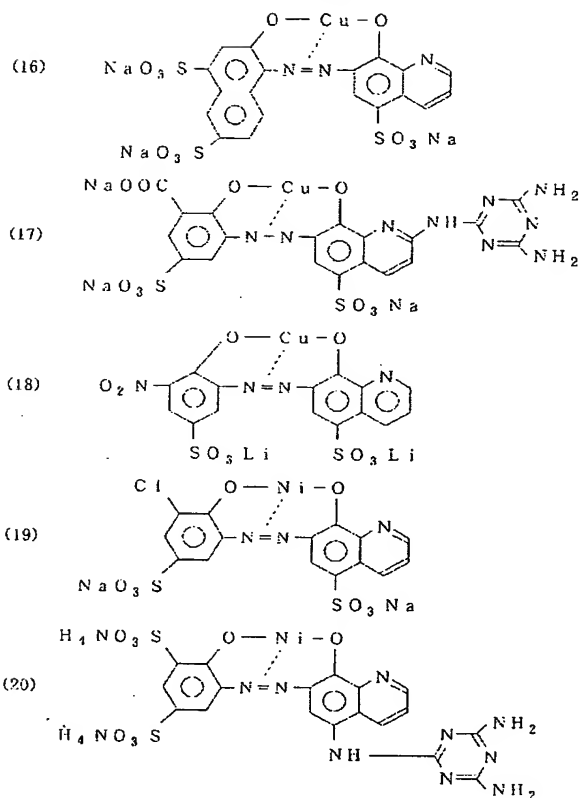
【0026】

【表S】

表-2 (つづき)



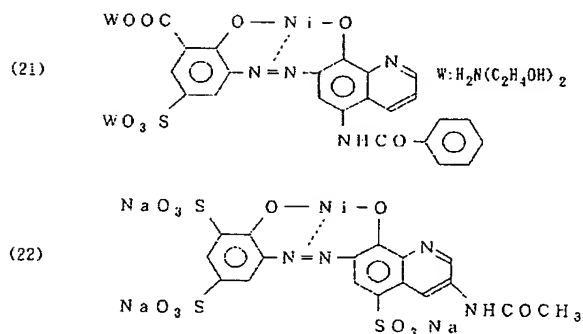
表 2 (つづき)



【0028】

【表10】

表-2 (つづき)



【0029】表-1あるいは表-2に示される合金アゾ色素は、特開昭57-30773号、特開昭63-28690号、特開昭63-30572号、特開昭63-130671号等に記載された色素であり、公知の方

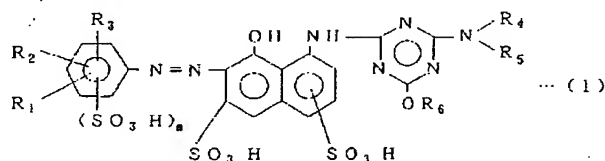
法によって製造することができる。

【0030】本発明方法は、マゼンタインクとして異なる色素を含有する少なくとも2種のインクを用いるインクジェット記録方法であり、少なくとも1種のマゼンタ

インクが、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含むインクを使用する。本発明では、これら2種のインクの少なくとも一方が、含金属アゾ系色素を少なくとも1種含んでいれば良く、含有する色素は1種あるいは2種以上であっても良い。これら2種のインクは種々の態様で使用することができるが、通常、濃度の異なる濃色インク、淡色インク、その中間濃度のインクとして、画像の濃淡部及び中間色部の形成に使用することが好ましい。

【0031】また、本発明においては、下記一般式

(1)～(9)等で示される色素の少なくとも1種を含



【0033】(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立に、炭素数1～9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、炭素数1～9のアルキルスルホニル基、炭素数6～15のアリールスルホニル基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わす。 $m$ は0、1または2の数を表わす。 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、アリサイクリック基、またはヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよい。)

【0034】詳しくは前記一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  で表される置換基としては、それぞれ独立に置換基としてハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基等を有していてもよい炭素数1～9の直鎖または分岐のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基、トリフロロメチル基、ジメチルアミノメチル基等)、炭素数1～9のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基(例えば、カルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、置換もしくは非置換のスルファモイル基(例えば、スルファモイル基、 $N$ -メチルスルファモイル基、 $N$ -エチルスルファモイル基、 $N$ -エチル- $N$ -フェニルスルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジメチルスルファモイル基、 $p$ -カルボキシフェニルスルファ

モイル基等の高い濃色インクと、含金属アゾ系色素の少なくとも1種を含む色素濃度の低い淡色インクを組み合わせ使用すると色調と耐光性の点で更に好ましい。本発明で使用される濃色インクに含まれる色素の1つは、遊離酸の型が下記一般式(1)で表されるものである。かかる色素は特開平8-737971号にマゼンタ色インク用として好適な色素であることが開示されている。

【0032】

【化18】

モイル基等)、置換もしくは非置換のアミノ基(例えば、 $N$ -メチルアミノ基、カルバモイルアミノ基、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基等)、ニトロ基、スルホン酸エステルの基(例えばフェノキシルスルホニル基等)、炭素数1～9のアルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、ヒドロキシエチルスルホニル基等)、炭素数6～15のアリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、ベンジルスルホニル基等)、カルボキシル基( $COOH$ )及びカルボン酸エステルの基(例えば、メトキシカルボニル基等)が挙げられる。

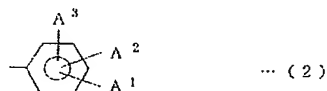
【0035】 $m$ は0、1または2を表わす。 $R_4$ 、 $R_5$  及び  $R_6$  で表される置換基としては、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～18の置換または非置換のアルキル基(例えば、エチル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、1-カルボキシベンチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシクロヘキシルメチル基、1-カルボキシ-2-メルカプトエチル基、1-カルボキシ-2-カルバモイルエチル基、1-イソプロピル-1-カルボキシメチル基、1、2-ジカルボキシプロピル基等のカルボキシル基を有するアルキル基、メルホリノエチル基等)、炭素数2～18の置換または非置換のアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、ビニル基、アリル基等)、置換または非置換のアリール基(例えば、フェニル基、3、4-ジカルボキシフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4-ブチルフェニル基、2-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、キシリル基、ジメトキシフェニル基、ハロフェニル基、スルファモイルフェニル基、ジアルキルスルファモイルフェニル基、ジアルキルアミノフェニル基、ニトロフェニル基、ジアルキルカルバモイルフェニル基等)、置換または非

置換のアラルキル基(例えば、ベンジル基、1-カルボキシ-2-フェニルエチル基、1-カルボキシ-2-ヒドロキシフェニルエチル基、1-カルボキシベンジル基等)、置換または非置換のアリサイクリック基(例えば、シクロヘキシル基、4-カルボキシシクロヘキシル基等)、置換または非置換のヘテロサイクリック基(例えば、ピリジル基、カルボキシチエニル基、ピペラジール基、チアジアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン基等)が挙げられ、特に $R_1$ 、 $R_2$ 又は $R_3$ の少なくとも1つが1~4個のCOOH基で置換されているアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリサイクリック基、アラルキル基もしくはヘテロサイクリック基等であることが好ましい。

【0036】より好ましくは $R_1$ 、 $R_2$ 又は $R_3$ の少なくとも1つが1~4個のCOOH基で置換されているアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基もしくはシクロヘキシル基が挙げられ、また特に好ましいマゼンタ色の記録液とするためには、 $R_1$ 及び $R_3$ が各々独立に、水素原子、又は下記一般式(2)で表される基が挙げられる。

【0037】

【化19】



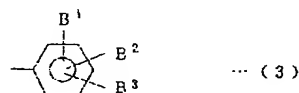
【0038】(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1~9の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数1~9のアルコキシ基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置

換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホン酸エステル基またはカルボン酸エステルの基を表わす。)

あるいは、 $R_1$ 、または $R_2$ のいずれか一方が水素原子であり、他方が下記一般式(3)で示される基の色素も、マゼンタ色として好ましい。

【0039】

【化20】



【0040】(式中、 $B^1$ 、 $B^2$ 及び $B^3$ は各々独立に水素原子、炭素数1~15の直鎖状アルキル基、炭素数4~9のアルキル基でモノ置換もしくはジ置換されたアミノ基、カルバモイル基もしくはスルファモイル基又は炭素数4~9のアルコキシカルボニル基を表わす。但し $B^1$ 、 $B^2$ 及び $B^3$ は同時に水素原子であることはない。)

【0041】一般式(1)で示される色素は構造中に、 $SO_3H$ 基及びCOOH基又はこれらの酸の塩の基を合計で6個以下、好ましくは5個以下、特に好ましくは4個以下有するものが特に好ましい。この一般式(1)の色素の具体例としては、例えば以下の表-3のNo. 1~55に示す構造の色素が挙げられる。

【0042】

【表11】

表-3

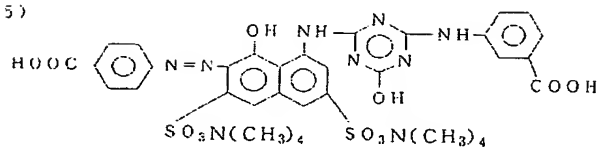
No	構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

【0043】

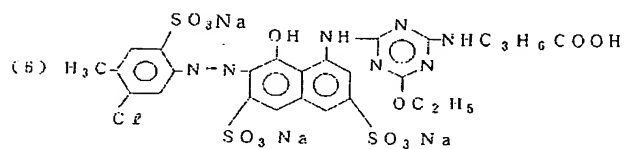
【表12】

表-3 (つづき)

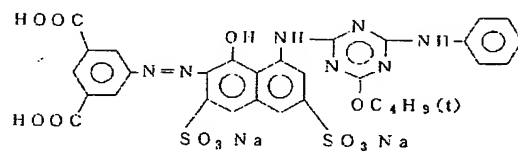
(5)



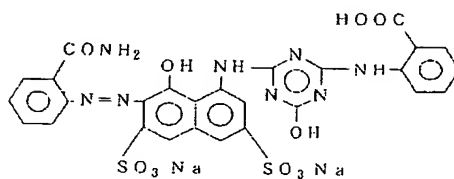
(6)



(7)



(8)

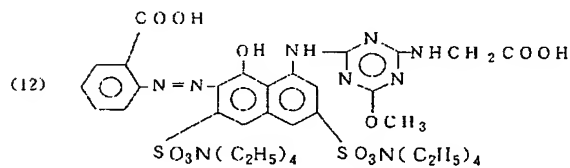
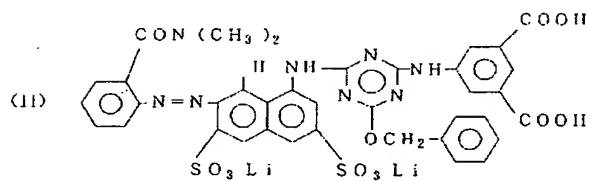
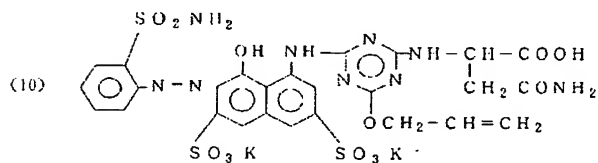
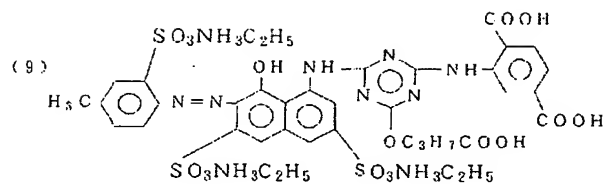


【0044】

【表13】

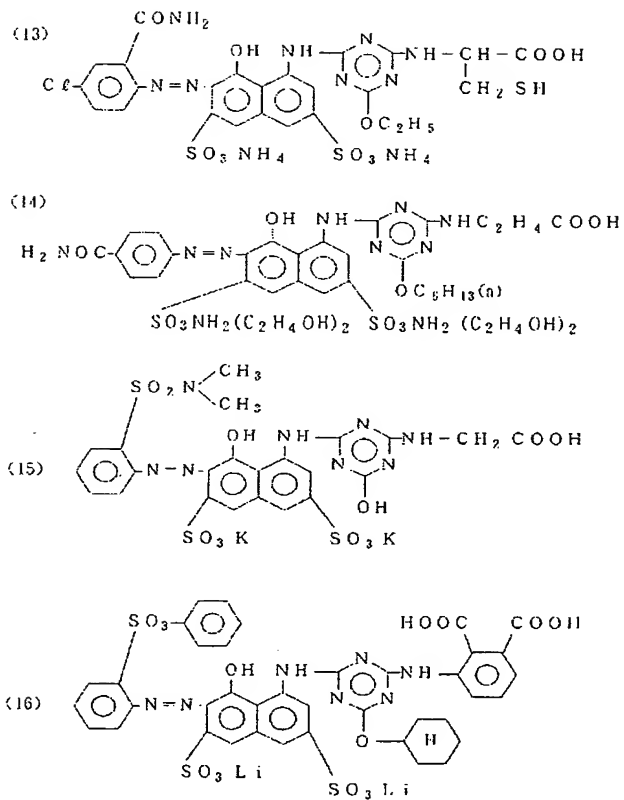


表 3 (つづき)



【表14】

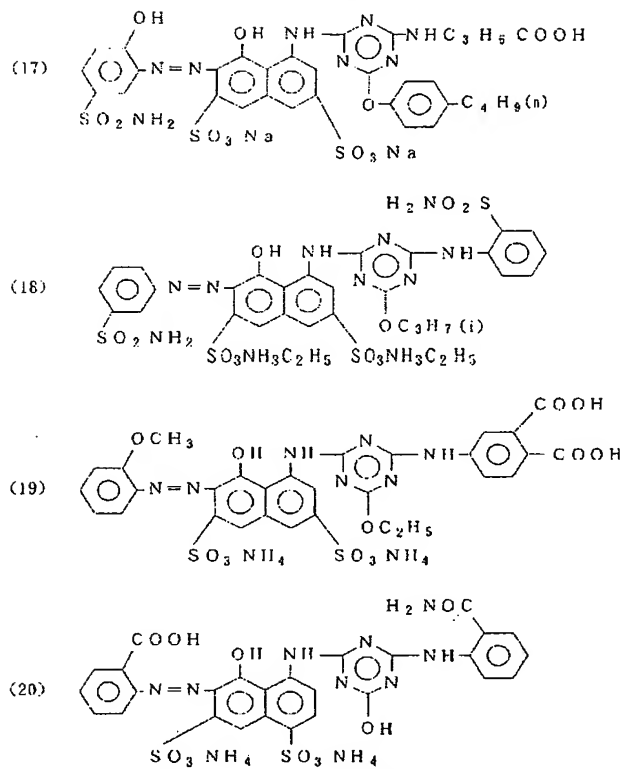
表-3 (つづき)



【0046】

【表15】

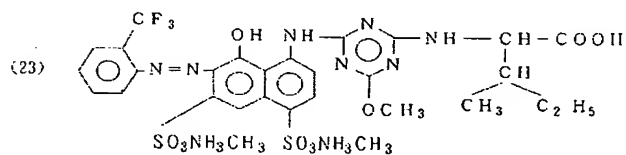
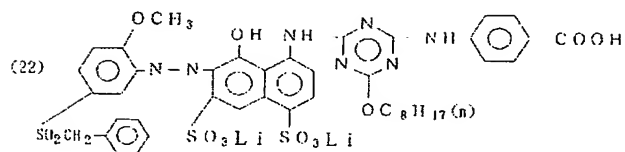
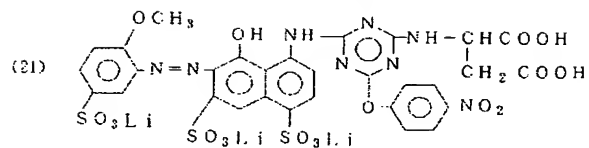
表-3 (つづき)



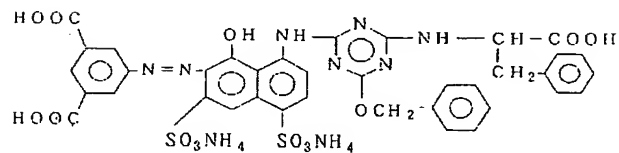
【0047】

【表16】

表-3 (つづき)



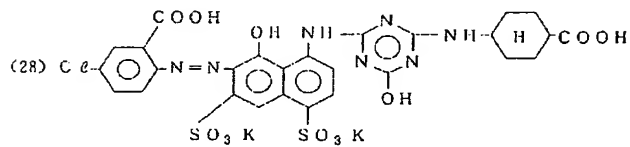
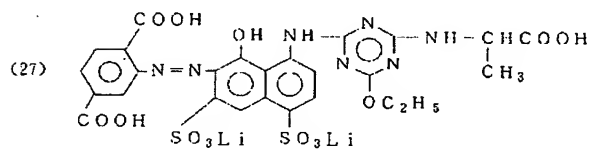
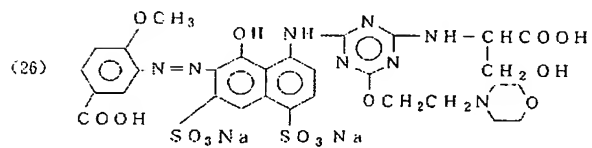
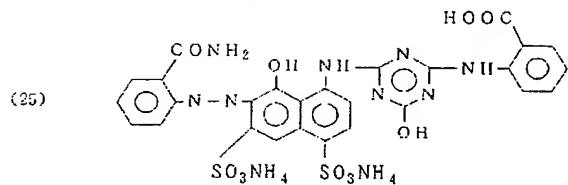
(24)



【0048】

【表17】

表-3 (つづき)



【0049】

【表18】

表 3 (つづき)

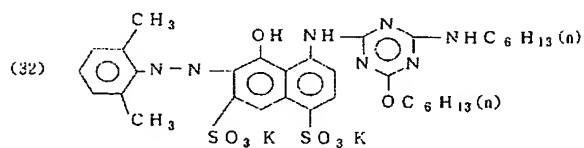
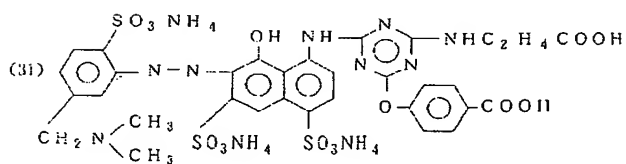
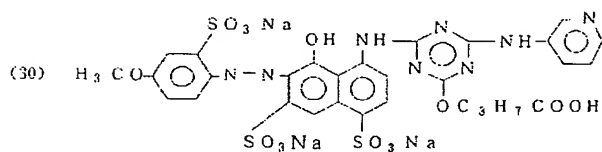
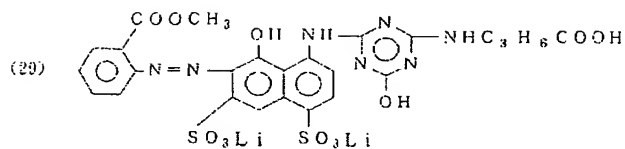
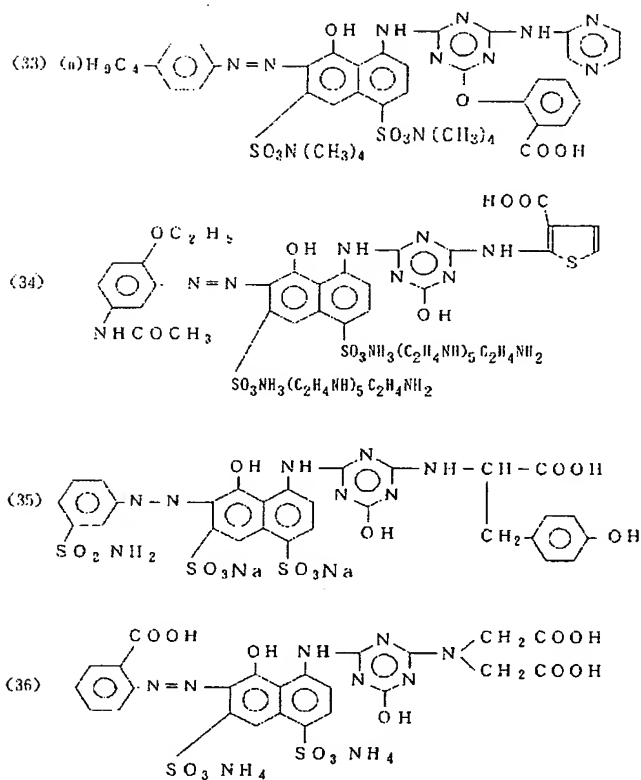


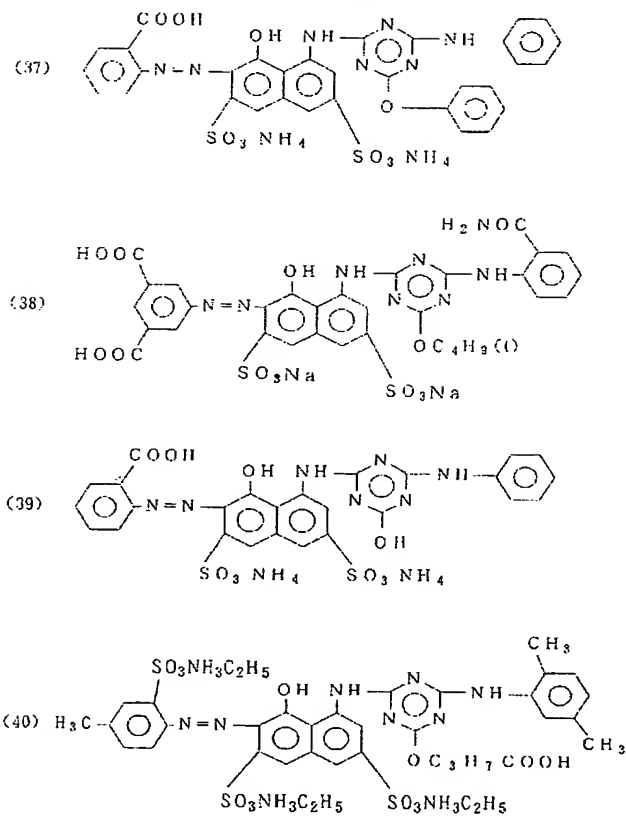
表-3 (つづき)



【0051】

【表20】

表-3 (つづき)



【0052】

【表21】



表-3 (つづき)

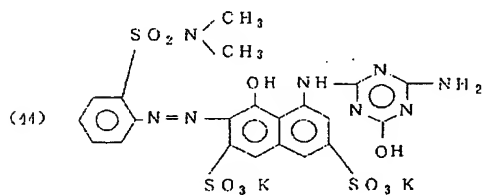
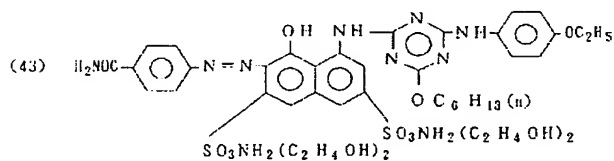
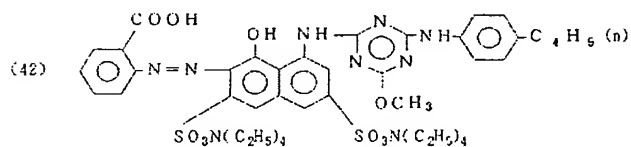
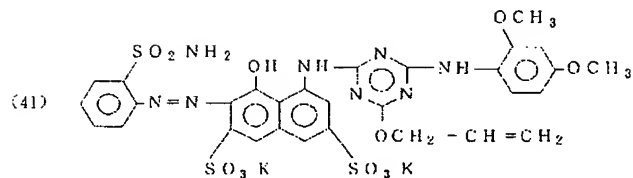
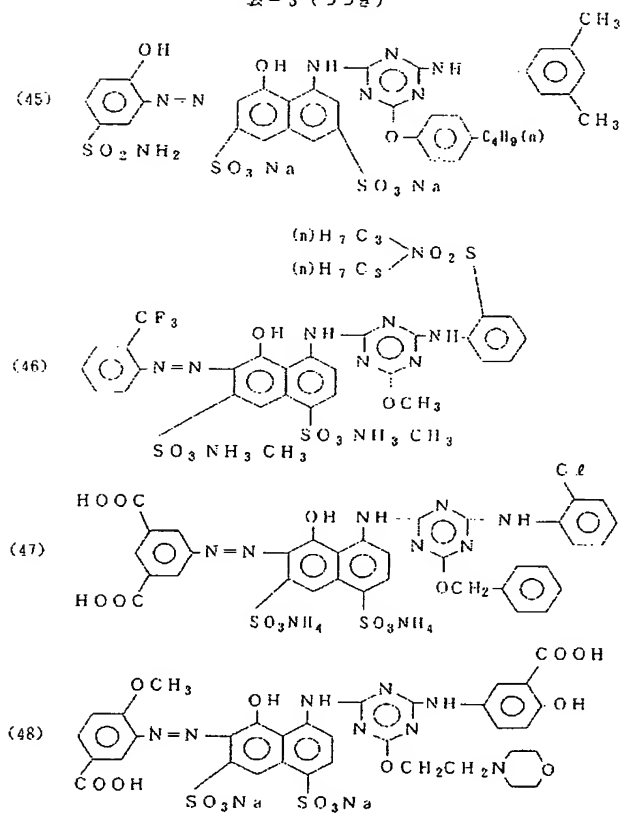


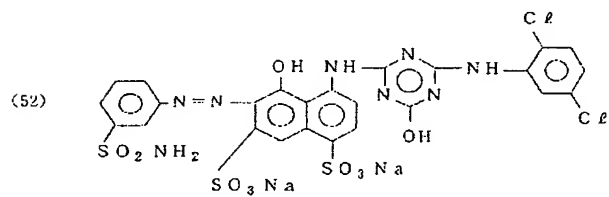
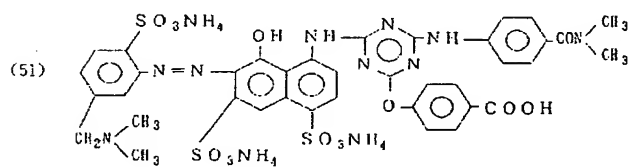
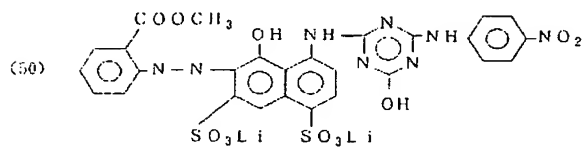
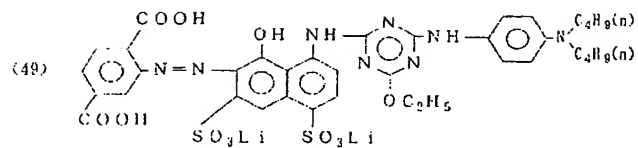
表-3 (つづき)



【0054】

【表23】

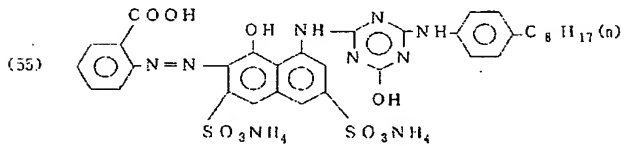
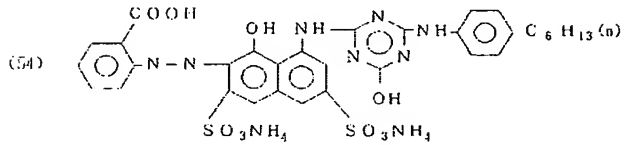
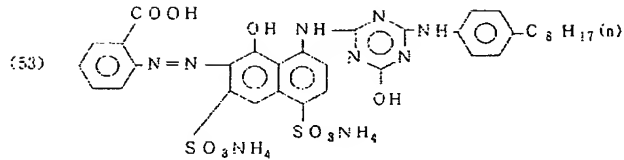
表・3 (つづき)



【0055】

【表24】

表-3 (つづき)

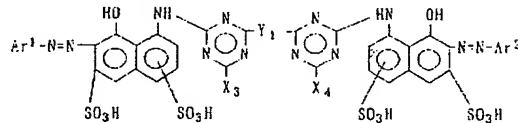


【0056】一般式(1)で示されるアゾ色素は、例えば特開平8-737971号に記載される様な周知の方法に従って製造することができる。同じく染色インクに含まれる色素としては、遊離酸の型で下記一般式(6)

の色素が挙げられる。

【0057】

【化21】



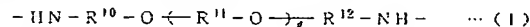
…(6)

【0058】〔式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換のフェニル基又はナフチル基を表わし；X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>は、-OR<sup>7</sup>、-NR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>又は塩素原子を表わし；R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基、または含窒素複素環基を表わし、これらのうち水素原子

以外の基は更に置換基を有していてもよく、またR<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は結合される窒素原子と共に5員または6員環を形成していてもよく；Y<sub>1</sub>は下記一般式(I)～(IV)で示される基及びa群の基から選ばれる二価の結合基を示す。

【0059】

【化22】

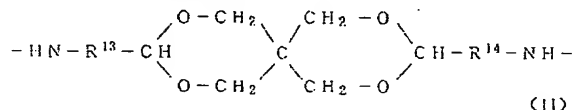


す、)

【0061】

【化23】

【0060】〔式中、R<sup>10</sup>及びR<sup>12</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～8の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基を表わし、R<sup>11</sup>は炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基を表わし、1は0～20の数を表わ



(11)

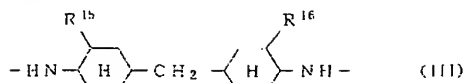
【0062】〔式中、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>はそれぞれ独立に炭

素数1～8の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基を

表わす)

【0063】

【化24】

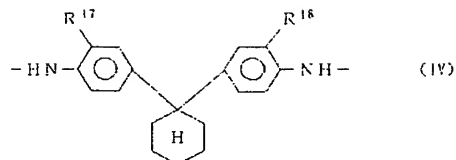
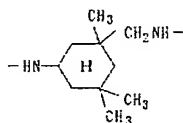


【0064】(一般式(III)中、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は水素原子又はメチル基を表わす。)

一般式(IV)

【0065】

【化25】

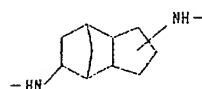
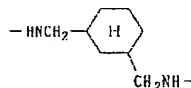


【0066】(一般式(IV)中、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は水素原子、メチル基又はメトキシ基を表わす。)

(a解)

【0067】

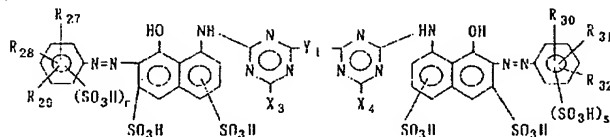
【化26】



【0068】前記一般式(6)で示される色素の中でも、下記一般式(6')で示される色素を用いるのが好ましい。

【0069】

【化27】



... (6')

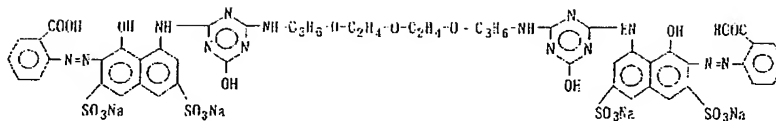
【0070】(式中、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルボモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、スルホニル基、カルボキシル基、又はカルボン酸エステルの基を表わす； $r$ 、 $s$ はそれぞれ0、1、または2の数を表す；また $N_3$ 、 $N_4$ 及び $Y_1$ は一般式(6)で示されたものと同義である。)

【0071】更に、前記一般式(6')中の $R^{27}$ ～ $R^{32}$ の中、カルボキシル基(COOH基)の数が3個以下の構造の色素であるのが好ましく、また、前記一般式(6')中、 $r$ 、 $s$ が1であり、Hつ、フェニル基に置換する $SO_3H$ 基が、アゾ基の結合位置に対してオルト位に結合している構造の色素であるのが好ましい。一般式(6)で表わされる色素の具体例としては、例えば以下のNo. (6-1)～(6-52)の色素が挙げられる。

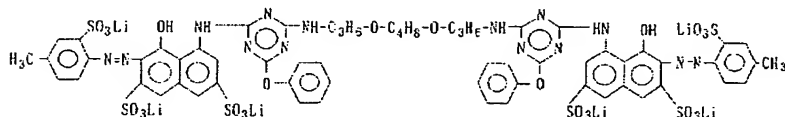
【0072】

【化28】

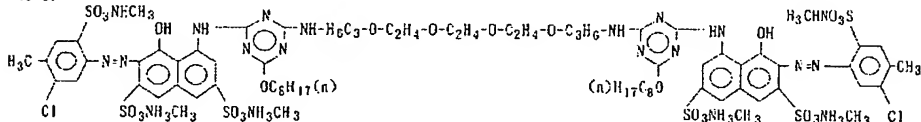
(6-1)



(6-2)



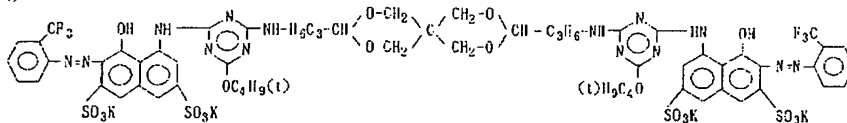
(6-3)



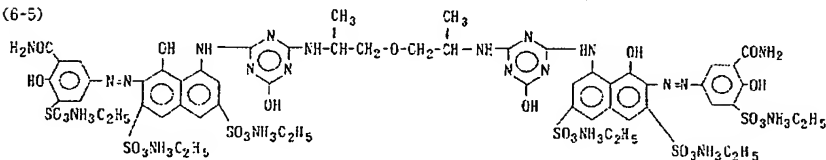
【0073】

【化29】

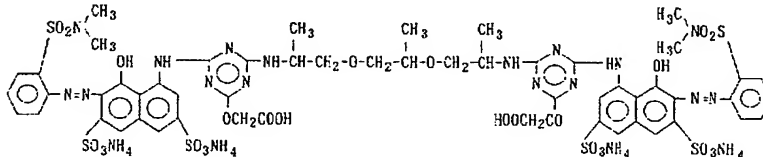
(6-4)



(6-5)



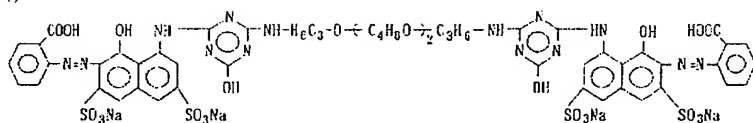
(6-6)



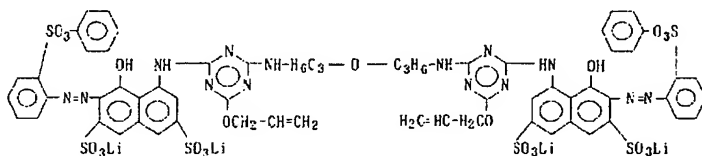
【0074】

【化30】

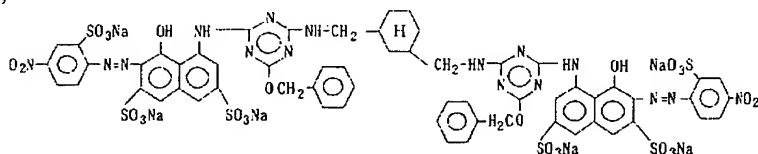
(6-7)



(6-8)



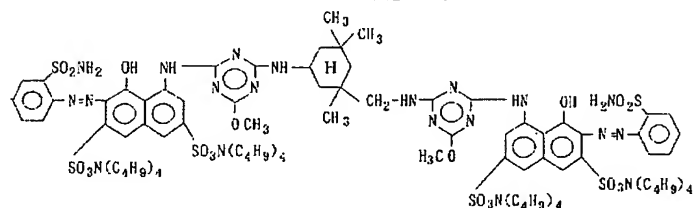
(6-9)



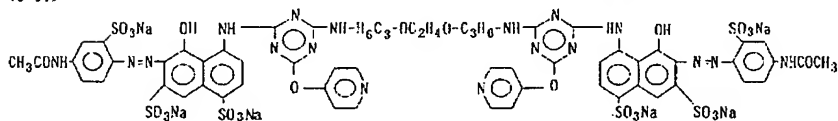
【0075】

【化31】

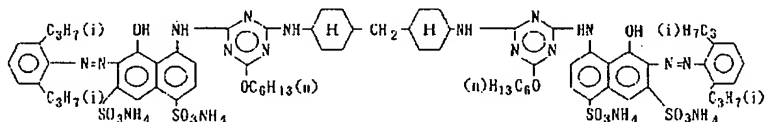
(6-10)



(6-11)



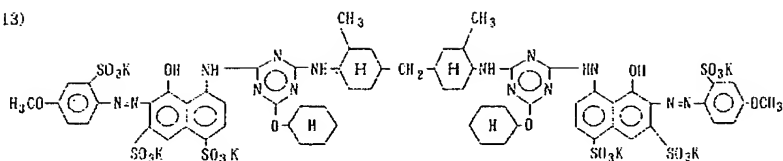
(6-12)



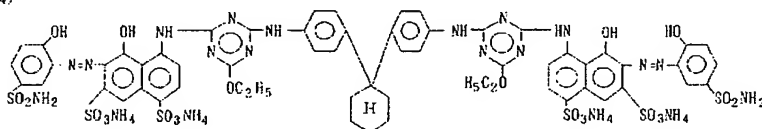
【0076】

【化32】

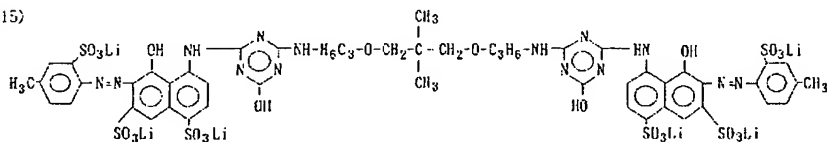
(6-13)



(6-14)



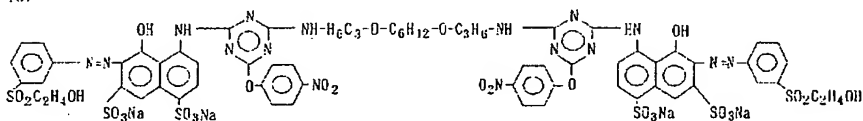
(6-15)



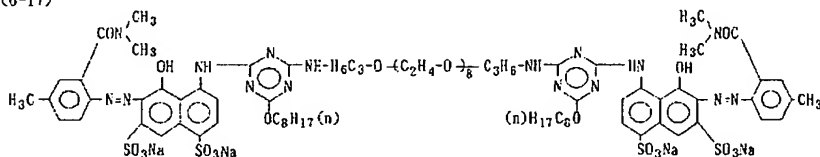
【0077】

【化33】

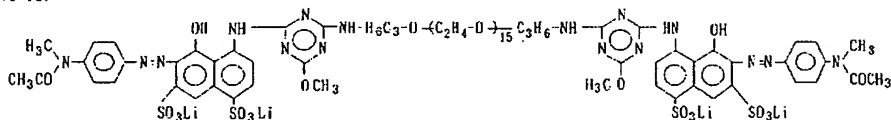
(6-16)



(6-17)



(6-18)

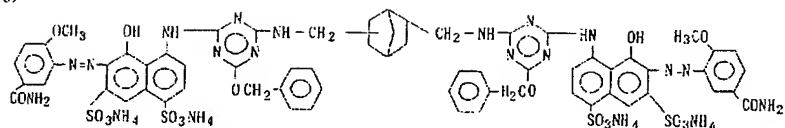


【0078】

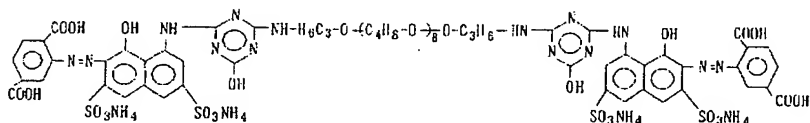
【化34】



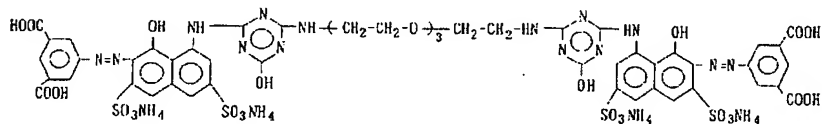
(6-19)



(6-20)



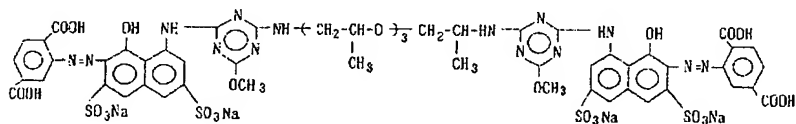
(6-21)



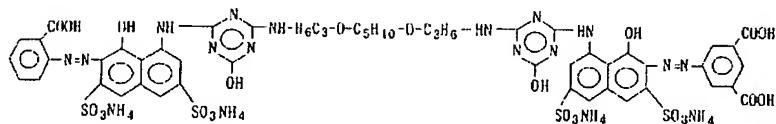
【0079】

【化35】

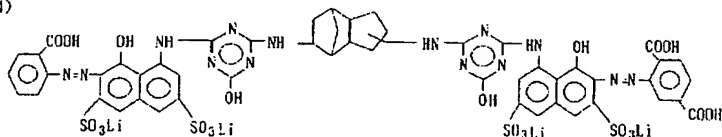
(6-22)



(6-23)



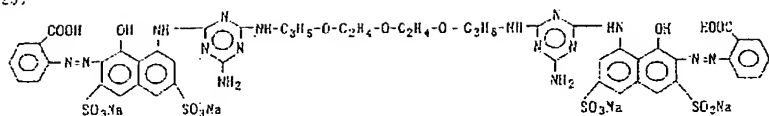
(6-24)



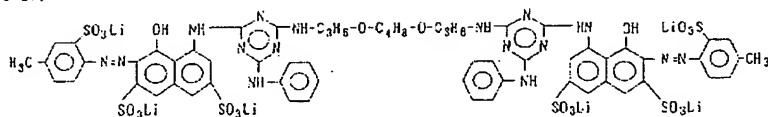
【0080】

【化36】

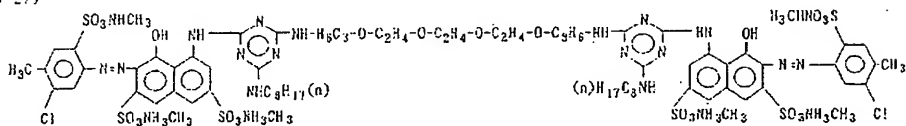
(6-25)



(6-26)



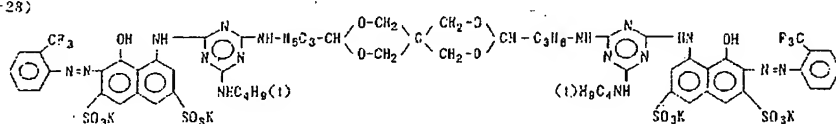
(6-27)



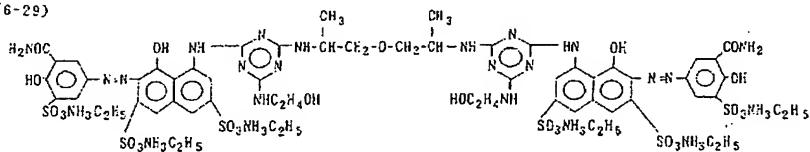
【0081】

【化37】

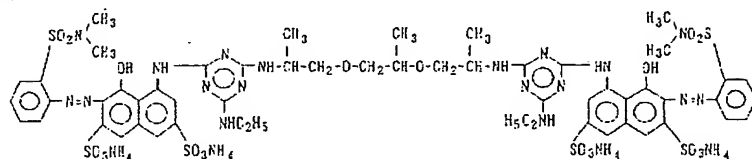
(6-28)



(6-29)



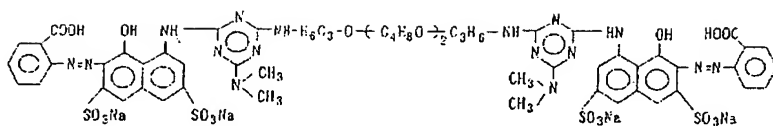
(6-30)



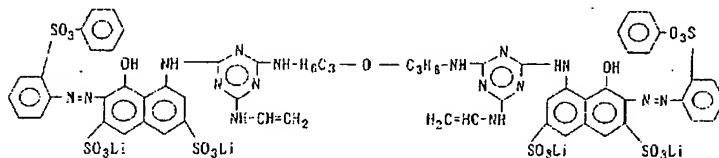
【0082】

【化38】

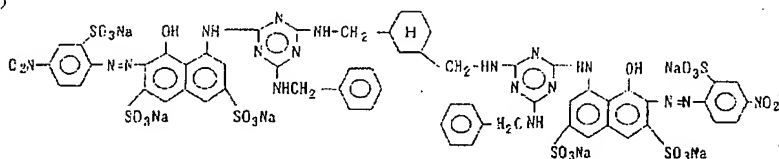
(6-31)



(6-32)



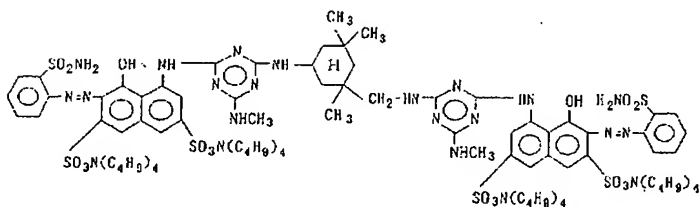
(6-33)



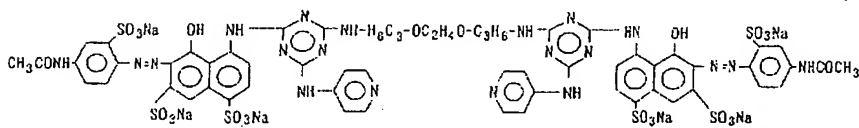
【0083】

【化39】

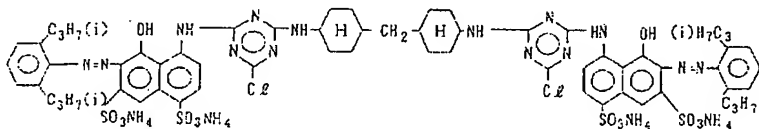
(6-34)



(6-35)



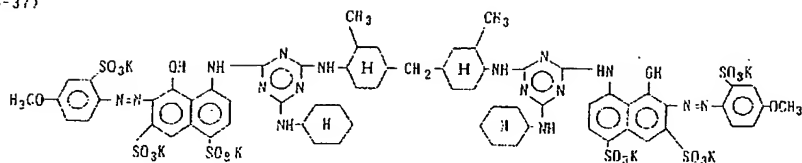
(6-36)



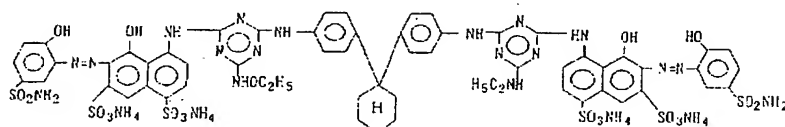
【0084】

【化10】

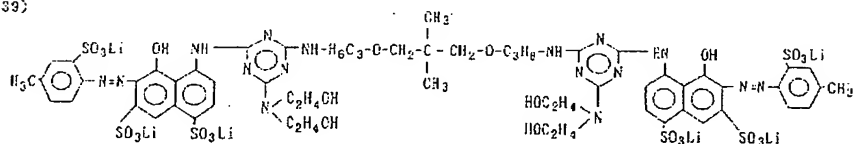
(6-37)



(6-38)



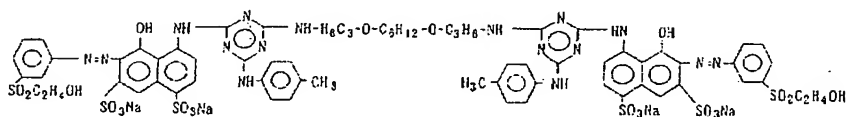
(6-39)



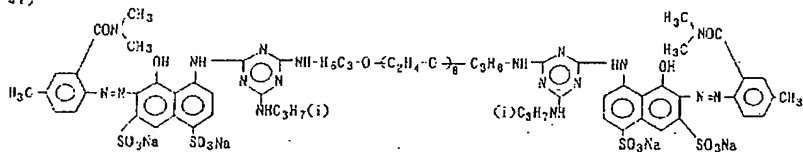
【0085】

【化41】

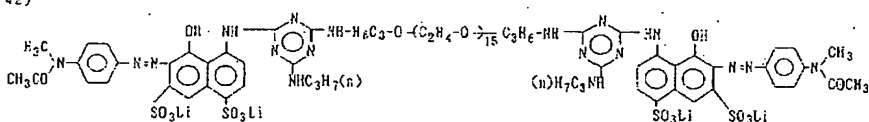
(6-40)



(6-41)



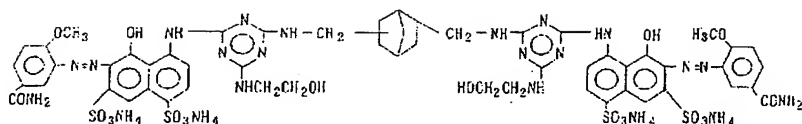
(6-42)



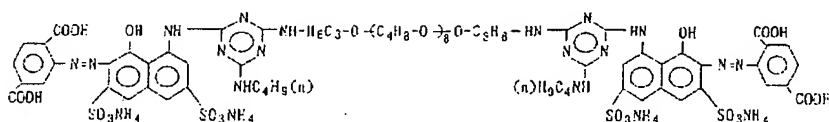
【0086】

【化42】

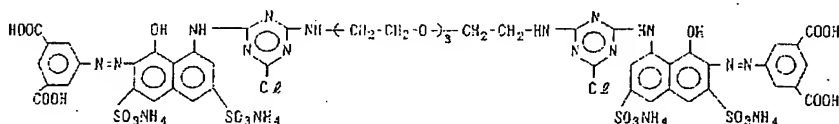
(6-43)



(6-44)



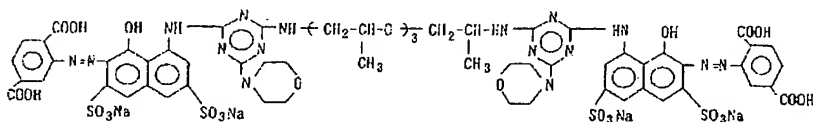
(6-45)



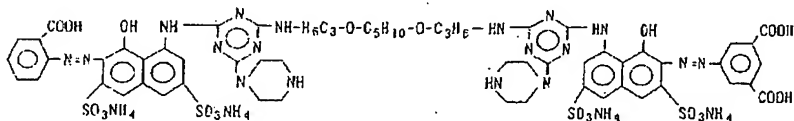
【0087】

(6-46)

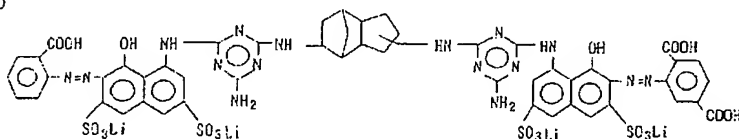
【化43】



(6-47)



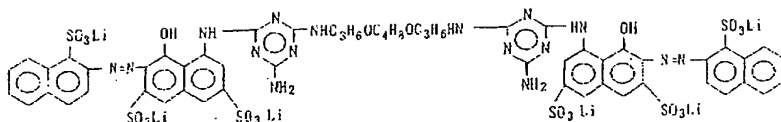
(6-48)



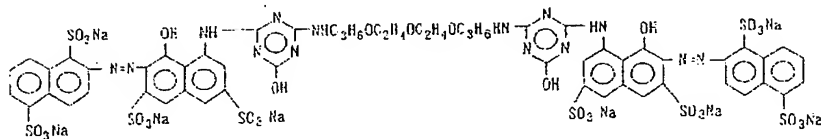
【0088】

【化44】

(6-49)



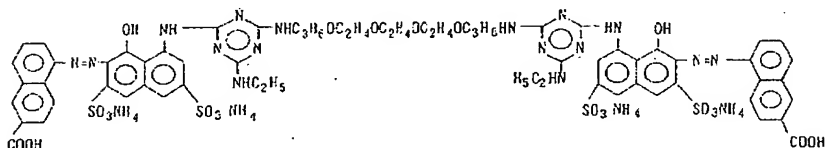
(6-50)



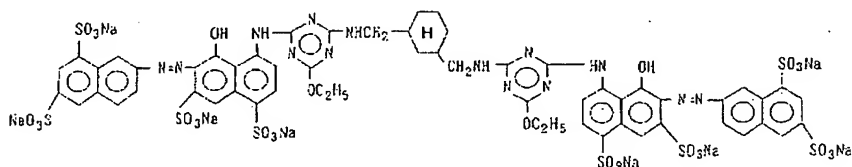
【0089】

(6-51)

【化45】



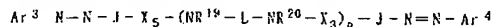
(6-52)



【0090】 顔色インクに含まれる他の色素としては、  
遊離酸の型で下記一般式(7)の色素が挙げられる。

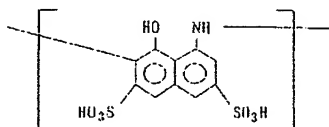
【0091】

【化46】



… (7)

(式中、Jは以下の基を表し、



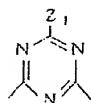
【0092】  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  は独立にアリール基又は置換アリール基を表し、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  の少なくとも一つは  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COSH}$  から選ばれた置換基を少なく

とも一つ有する。 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$  は独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基又は置換アルケニル基を表し、Iは2価の有機結合基を表し、pは0又は

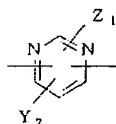
1であり、 $N_3$ はカルボニル基又は下記の式(c)～(e)に示す基を表す。

【0093】

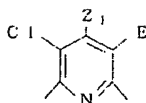
【化47】



(c)



(d)



(e)

【0094】式中 $Z_1$ は $NR^{21}R^{22}$ 、 $SR^{23}$ 、 $OR^{24}$ を表し、 $Y_2$ は水素原子、塩素原子、 $Z_1$ 、 $SR^{23}$ 、 $OR^{24}$  (7-1)

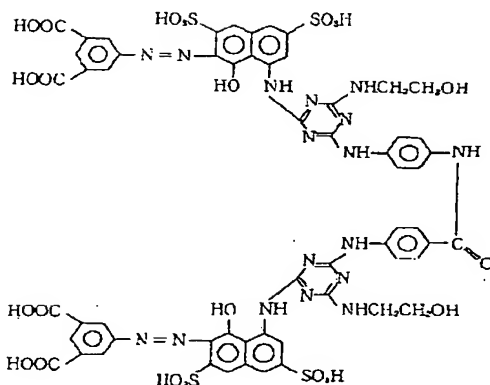
を、 $E$ は塩素原子あるいはシアノ基を表す。

$R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ は各々独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、置換アラルキル基を表すか又は $R^{21}$ 、 $R^{22}$ が結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する。

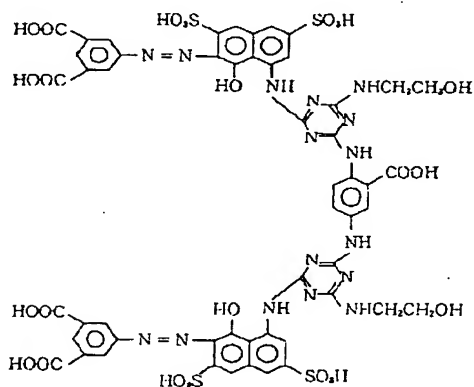
【0095】一般式(7)で表わされる色素の具体例としては、例えば以下のNo. (7-1)～(7-3)の色素が挙げられる。

【0096】

【化48】



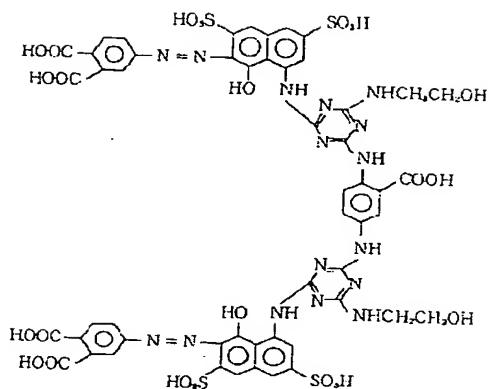
(7-2)



【0097】

【化49】

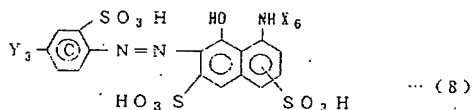
(7-3)



【0098】また、棕色インクに含まれる他の色素としては、遊離酸の型が、下記一般式(8)の色素が挙げられる。

【0099】

【化50】



【0100】〔式中、Y<sub>3</sub> は水素原子、メチル基、メト

キシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基の何れかを表わし、尚、ベンゼン環Cの3位の炭素原子と共にベンゼン環を形成する事もある。一方、X<sub>6</sub> はアセチル基、ベンゾイル基、パラトルエンスルホニル基、メークロル-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル基の何れかを表わす。〕

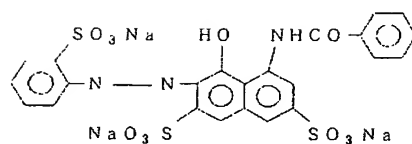
【0101】一般式(8)で示される色素の具体例としては、例えば以下のNo. (S-1)～(S-24)の色素が挙げられる。

【0102】

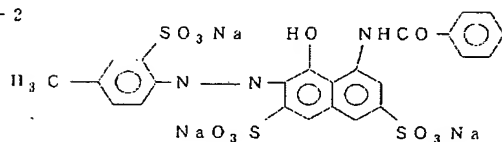
【化51】



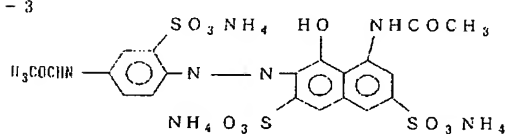
8-1



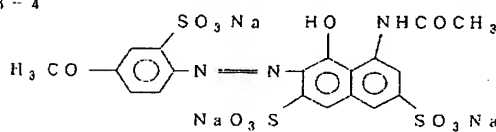
8-2



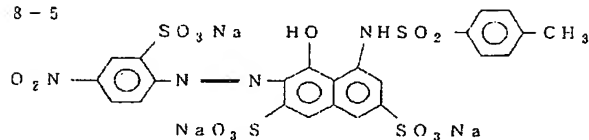
8-3



8-4



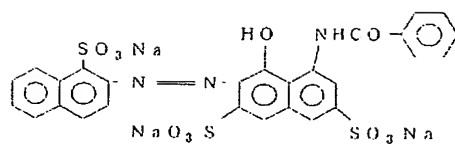
8-5



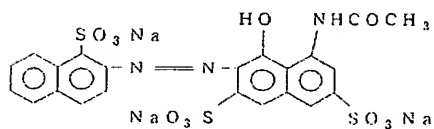
【0103】

【化52】

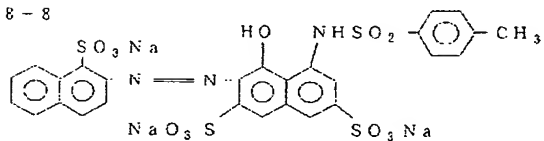
8-6



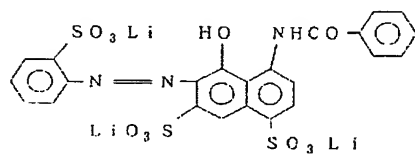
8-7



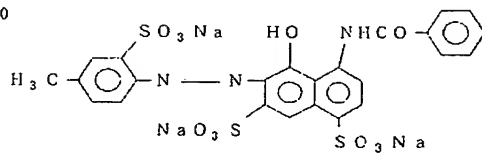
8-8



8-9



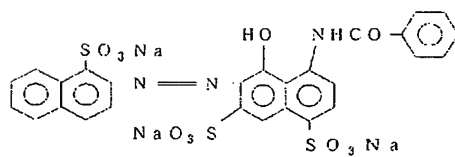
8-10



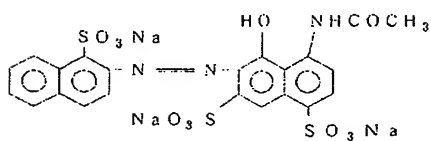
【0104】

【化53】

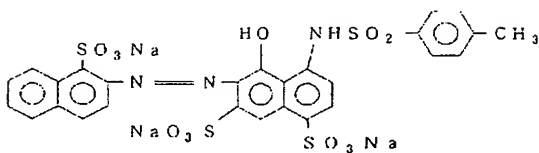
8-11



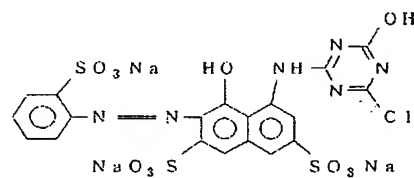
8-12



8-13



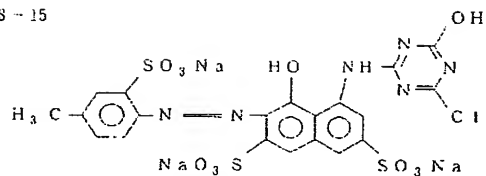
8-14



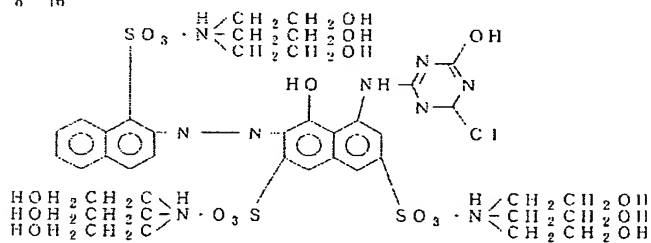
【0105】

【化54】

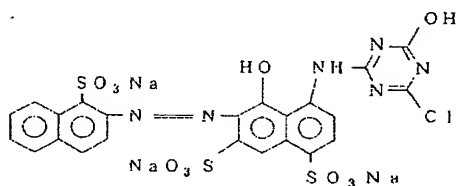
8-15



8-16



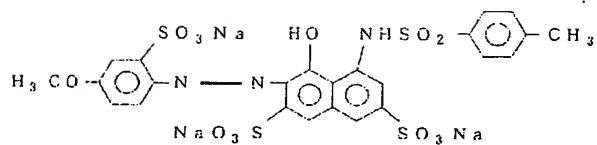
8-17



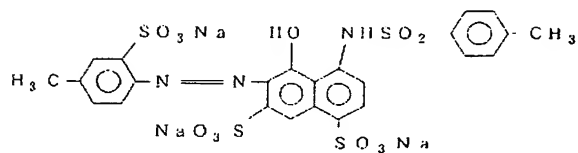
【0106】

【化55】

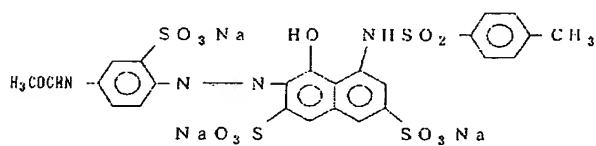
8-18



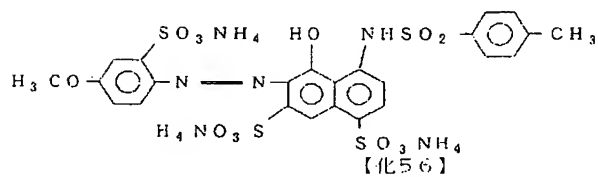
8-19



8-20

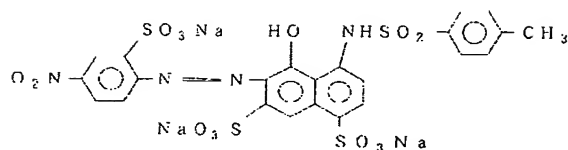


8-21

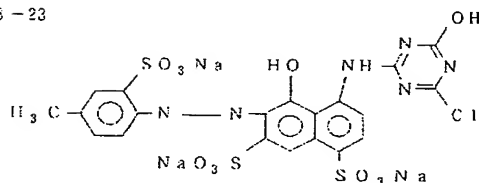


【0107】

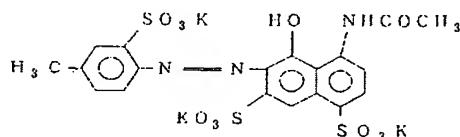
8-22



8-23

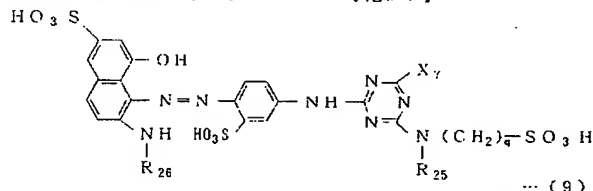


8-24



【0108】染色インクに含まれる他の色素としては、遊離酸の型が下記一般式(9)の色素が挙げられる。

【0109】  
【化57】



【0110】(式中、 $R_{25}$ は水素原子又は炭素数1～6の脂肪族基であり、 $R_{26}$ は水素原子、置換基としてCN基、COOM基、OH基、COOCH<sub>3</sub>基、COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>基、COCH<sub>3</sub>基で置換されていてもよい、炭素数1～6のアルキル基、又はメチル基で置換されていてもよいアリール基を表し、qは2～4の整数を表し、 $X_7$ は置換基を有していてもよいアミノ基、アルキルチオ基、OH基又はアルコキシ基を表し、Mは水素原子、金属原子、置換基を有していてもよいアンモニウム塩を表す。)

【0111】本発明で使用する色素は遊離酸型のまま使用してもよいが製造時、塩型で得られた場合はそのまま使用してもよいし、所望の塩型に変換してもよい、また酸基の一部が塩型のものであってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムの塩、又は有機アミンの塩があげられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、

ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数2～4のアルキレンイミン単位を2～10個有するポリアミン等があげられる。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限られず複数種混在していてもよい。

【0112】また、本発明で使用する色素の構造において、その1分子中に酸基が複数含まれる場合は、その複数の酸基は塩基あるいは酸型であり互いに異なるものであってもよい。その他、染色インクのマゼンタ色素に用いられるものとしては、既存の酸性染料、直接染料、反応性染料、食用染料、塩基性染料等の水溶性染料が挙げられ、好ましい例としては下記b群の色素が挙げられる。

【0113】<b群>C、I(カラーインデックス)において、  
アシッドレッド 1, 8, 14, 18, 26, 32, 35, 37, 42, 49, 50, 51, 52, 57, 62, 73, 80, 82, 83, 87, 91, 92, 93, 94, 95, 98, 106, 111, 114, 11

8, 119, 119:1, 122, 127, 128, 131, 143, 143:1, 151, 154, 158, 161, 186, 212, 217, 218, 228, 249, 251, 252, 254, 257, 260, 261, 263, 265, 266, 274, 276, 277, 289, 299, 301, 303, 305, 318, 328, 336, 337, 341, 355, 361, 366, 396, 397

【0114】ダイレクトレッド 2, 4, 6, 9, 23, 26, 31, 39, 54, 55, 57, 62, 63, 64, 65, 68, 72, 75, 76, 79, 80, 81, 83, 83:1, 84, 89, 92, 95, 99, 111, 141, 173, 180, 184, 207, 211, 212, 214, 218, 221, 223, 224, 225, 226, 227, 232, 233, 240, 241, 242, 243, 247

【0115】リアクティブレッド 3, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 49, 55, 180

【0116】ベシックレッド 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48

【0117】アシッドバイオレット 5, 34, 43, 47, 48, 90, 103, 126

【0118】ダイレクトバイオレット 7, 9, 47, 48, 51, 66, 90, 93, 94, 95, 98, 100, 101

【0119】リアクティブバイオレット 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34

【0120】ベシックバイオレット 1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48

【0121】本発明においては、一般式(1)の色素を含むインクを色素濃度の高い濃色インクとし、含金属アゾ系色素を含むインクを色素濃度の低い淡色インクとすることが好ましい。濃色インクの全色素濃度は、通常、インク全量に対して0.5～5重量%程度であり、淡色インクの全色素濃度は、通常、インク全量に対して0.1～2重量%程度、中間濃度のインクの全色素濃度は、通常、インク全量に対して0.3～3%程度である。

【0122】また、濃色インクと、含金属アゾ系色素を含む淡色インクを使用する場合、色素の組み合わせは特に限定されるものではないが、一般式(1)の色素を含

む濃色インクと、一般式(4)及び/又は一般式(5)で示される含金属アゾ系色素を含む淡色インクを組み合わせ使用することが好ましい。これら色素を含むインクは、一般にインクジェット記録方法に使用されるインクの製法に従って製造される。

【0123】インクに用いられる水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール(重量平均分子量約190～400)、グリセリン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール等を含むものが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して1～50重量%の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して45～95重量%の範囲で使用される。

【0124】更にインクには、その全量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の尿素、チオ尿素、ビウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001～5.0重量%の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

#### 【0125】

【実施例】以下、本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこの等の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び水からなる溶媒に、色素を加え、水酸化ナトリウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とし、十分に混合し色素を溶解し、孔径1μmのテフロン(登録商標)フィルターで加圧ろ過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して、それぞれイエロー(Y)、シアン(C)、ブラック(Bk)及びマゼンタ(M)インクを調製した。インクの組成を表-4に、また、使用した各色素及びその使用量を表-5に示した。なお、マゼンタ色素のNo.は、前記表-1、表-2、表-3のNo.に対応するものである。

#### 【0126】

#### 【表25】

表-4 インク組成

成分	重量部
色素	X
ジエチレングリコール	15
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	3

水	残部
計	100
【0127】	【表26】

表 5 使用色素		
インク	色素	使用量(重量部)
Y	C. 1, DY-132	2.5
M(濃色)	表 3 No. (1)	2.5
M(淡色)	C. 1, FR-23	0.6
C(濃色)	C. 1, DB-86	2.5
C(淡色)	C. 1, DB-86	0.5
Bk	C. 1, FR-2	3

【0128】得られたインクを使用し、インクジェットプリンター(商品名F750C、セイコーエプソン社製品)を用いて、電子写真用紙(商品名4024紙、ゼロックス社製品)、スーパーファイン専用紙(セイコーエプソン社製品)、スーパーファイン専用光沢紙(セイコーエプソン社製品)に各マインクジェット記録を行い、濃色部から淡色部までの階調を有するフルカラー画像印字物を得た。これらの印字物について下記(a)～(d)の方法による諸評価を行った。

【0129】(a)記録画像の色調:得られた印字物の色調の鮮明性の判定を目視により実施したところ鮮明な色調であった。

(b)記録画像の耐光性:キセノンフェードメーター(スガ試験機社製品)を用い、記録紙に100時間照射したが、照射後の変退色は小さく、濃色部、淡色部及び混色部における耐光性も良好であった。

(c)記録画像の耐水性:(電子写真用紙のみ実施)

(1)試験方法

水道水中に記録画像を5分間浸漬したのち、目視にて画像の滲みを調べた。画像の滲みは僅かであった。

(d)記録液の保存安定性:(マゼンタインク(濃色)及びマゼンタインク(淡色)で実施)

インクをテフロン(登録商標)製容器に密閉し、5℃及

び60℃で1ヶ月間保存した後の変化を調べたところ、不溶物の析出は認められなかった。

【0130】比較例1

M(淡色)インクの色素として表-3 No. (1)の色素を0.6部使用した以外は、実施例1と同様にして各インクを調製し、同様にインクジェット記録を行い、得られた記録物に対して、実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を第2表に示した。

【0131】比較例2

M(濃色)インクの色素にC. 1, FR-23のみを2.5部使用した以外は、実施例1と同様にして各インクを調製し、同様に記録を行い、この記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を第2表に示した。

【0132】実施例2

実施例1において用いた色素の代わりに下記表-6に記載した色素を用いた以外は実施例1と同様にインクを調製し、実施例1と同様に記録を行った。得られた記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。その結果、第1表に示すとおり、良好な結果が得られた。

【0133】

【表27】

表-6		
インク	色素	使用量(重量部)
Y	C. 1, DY-86	3.0
M(濃色)	表-3 No. (39)	3.0
M(淡色)	表-1 No. (14)	0.7
C(濃色)	C. 1, DB-199	3.0
C(淡色)	C. 1, DB-199	0.7
Bk	C. 1, DBK-195	3.0
	及びC. 1, DY-86	0.2

【0134】実施例3～5

実施例1において用いた色素の代わりに下記表-7～表-9に記載した色素を用いた以外は実施例1と同様にしてインクを調製し、実施例1と同様に記録を行った。得

られた記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。その結果、第1表に示すとおり、良好な結果が得られた。

【0135】



【表28】

表 7 (実施例3で使用した色素)

インク	色 素	使用量 (重量部)
Y	C. I. AY-23	2.5
M (濃色)	表 3 No. (12)	2.5
M (淡色)	表-1 No. (15)	0.7
C (濃色)	C. I. DB-86	2.5
C (淡色)	C. I. DB-86	0.5
Bk	C. I. DBK-168	3.5

【0136】

【表29】

表 8 (実施例4で使用した色素)

インク	色 素	使用量 (重量部)
Y	C. I. DY-142	3.0
M (濃色)	表-3 No. (54)	3.0
M (淡色)	表-1 No. (3)	0.7
C (濃色)	C. I. DB-199	3.0
C (淡色)	C. I. DB-199	0.6
Bk	C. I. FB-2	3.0

【0137】

【表30】

表 9 (実施例5で使用した色素)

インク	色 素	使用量 (重量部)
Y	C. I. DY-86	1.5
	及び C. I. DY-132	1.5
M (濃色)	表-3 No. (7)	3.0
M (淡色)	表-3 No. (7)	0.3
M (淡色)	表-2 No. (3)	0.5
C (濃色)	C. I. DB-86	3.0
C (淡色)	C. I. DB-86	0.5
Bk	C. I. RB-31	3.5

【0138】比較例3

M (濃色)、M (淡色) インクの色素に C. I. RB-180 を各々、2.5%、0.6% 使用した以外は実施例1と同様にしてインクを調製し、同様にインクジェット記録を行い、得られた記録物に対して、実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を第2表に示した。

【0139】比較例4

M (濃色)、M (淡色) インクの色素に C. I. AR-37 を各々、3.0%、0.7% 使用した以外は実施例1と同様にしてインクを調製し、同様にインクジェット記録を行い、得られた記録物に対して、実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。結果を第2表に示した。

【0140】実施例6

M (濃色) インクの色素に、No. (6-2) の色素を 3.0 部用いた以外は実施例1と同様にして各インクを調製し、同様に記録を行った。得られた記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。その結果、第1表に示すとおり、良好な結果が得られた。

【0141】実施例7～9

実施例1において用いた色素の代わりに下記表-10～表-12に記載した色素を用いた以外は実施例1と同様に記録液を調製し、実施例1と同様に記録を行った。得られた記録物に対して実施例1の(a)～(d)による諸評価を行った。その結果、第1表に示すとおり、良好な結果が得られた。

【0142】

【表31】

表 10 (実施例7で使用した色素)

記録液	色 素	濃度
-----	-----	----

Y	C. I. AY-23	2.5%
M (濃色)	(7-2) の色素	2.5%
M (淡色)	表-1 No. (20)	0.7%
C (濃色)	C. I. DB-86	2.5%
C (淡色)	C. I. DB-86	0.5%
Bk	C. I. DBK-168	3.5%

【0143】

【表32】

表-11 (実施例8で使用した色素)

記録液	色 素	濃度
Y	C. I. DY-142	3.0%
M (濃色)	(8-2) の色素	3.0%
M (淡色)	表-1 No. (15)	0.7%
C (濃色)	C. I. DB-199	3.0%
C (淡色)	C. I. DB-199	0.6%
Bk	C. I. FB-2	3.0%

【0144】

【表33】

表-12 (実施例9で使用した色素)

記録液	色 素	濃度
Y	C. I. DY-86	1.5%
Y	C. I. DY-132	1.5%
M (濃色)	C. I. リアクティブレッド 180	3.0%
M (淡色)	C. I. リアクティブレッド 180	0.3%
	表-2 No. (2)	3.0%
C (濃色)	C. I. DB-86	3.0%
C (淡色)	C. I. DB-86	0.5%
Bk	C. I. RB-31	3.5%

【0145】

【表34】

第1表

実施例 No.	紙 種	色 調	耐 光 性			耐水性 染 め	保 存 安 定 性	
			濃色部	淡色部	混色部		M (濃色)	M (淡色)
1	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパ-77イン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパ-77イン専用光沢紙	○	○	○	○	—		
2	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパ-77イン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパ-77イン専用光沢紙	○	○	○	○	—		
3	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパ-77イン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパ-77イン専用光沢紙	○	○	○	○	—		
4	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパ-77イン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパ-77イン専用光沢紙	○	○	○	○	—		
5	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパ-77イン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパ-77イン専用光沢紙	○	○	○	○	—		

【0146】

【表35】

第1表(続き)

実施例 No.	紙種	色調	耐光性			耐水性 しみ	保存安定性	
			濃色部	淡色部	混色部		M(濃色)	M(淡色)
6	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパーファイン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパーファイン専用光沢紙	○	○	○	○	—		
7	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパーファイン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパーファイン専用光沢紙	○	○	○	○	—		
8	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパーファイン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパーファイン専用光沢紙	○	○	○	○	—		
9	4024	○	○	○	○	○	○	○
	スーパーファイン専用紙	○	○	○	○	—		
	スーパーファイン専用光沢紙	○	○	○	○	—		

【0147】

【表36】

第2表

比較例 No.	紙種	色調	耐光性			耐水性 しみ	保存安定性	
			濃色部	淡色部	混色部		M(濃色)	M(淡色)
1	4024	○	○	△	△	○	○	○
	スーパーファイン専用紙	○	○	△	△	—		
	スーパーファイン専用光沢紙	○	○	△	△	—		
2	4024	△	○	○	○	○	○	○
	スーパーファイン専用紙	△	○	○	○	—		
	スーパーファイン専用光沢紙	△	○	○	○	—		
3	4024	○	△	×	×	△	○	○
	スーパーファイン専用紙	○	△	×	×	—		
	スーパーファイン専用光沢紙	○	△	×	×	—		
4	4024	△	○	×	×	○	○	○
	スーパーファイン専用紙	○	○	×	×	—		
	スーパーファイン専用光沢紙	○	○	×	×	—		

【0148】上記第1表及び第2表中、色調の評価は目視で観察して、○は画像の彩度が高く鮮明である状態、△はやや彩度が低い状態、×は彩度が低く不鮮明であり、実用レベルでない状態を示す。耐光性は、目視で観察し、○は変退色が殆ど認められない、△は変退色がやや認められる、×は変退色が著しく、実用レベルでない状態を示す。

【0149】耐水性のしみは、目視で観察し、○はしみが殆ど認められない状態から、僅かに認められるが画像の輪郭がややぼけているだけで、画像の濃度の低下は殆ど認められない、△はしみが認められるが、しみの範囲は小さく、画像の濃度の低下は小さい、×はしみが著し

く、しみの範囲も大きく、元の画像部分の識別が困難であり、実用レベルでない状態を示す。保存安定性は、記録液を試験管にとり目視で観察して、○は不溶分が全く認められない状態を表し、△は不溶分が少量認められる状態を表し、×は不溶分が目立ち、実用レベルでない状態を表す。

【0150】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録方法によれば、画像全体が鮮明で、かつ淡色部や淡色の混色部の耐光性も改良されたフルカラー画像を記録することができる。

(56) 000-265099 (P2000-2688

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

4J039 BA31 BA37 BA38 BA39 BC39

BC41 BC52 BC53 BC54 BC59

BC65 BC69 BC73 BC77 BC79

EA15 EA35 GA24